



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR
DE FÉCULA DE MANDIOCA E AMIDO DE MILHO**

Daiane Schaeffer

Lajeado, junho de 2020.

Daiane Schaeffer

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA E AMIDO DE MILHO

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso Etapa II, do curso de Engenharia Química, da Universidade do Vale do Taquari UNIVATES, como exigência parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Catto.

Lajeado, junho de 2020

RESUMO

Devido ao crescente acúmulo de resíduos sólidos proveniente de polímeros sintéticos que, quando descartados inadequadamente, acabam agredindo o meio ambiente, diferentes estratégias vêm sendo criadas com o intuito de diminuir esses problemas, por meio da prevenção, reciclagem, redução e valorização química destes materiais e especialmente o uso de polímeros biodegradáveis. O uso de amido como material termoplástico é promissor devido principalmente a disponibilidade natural deste produto, que pode ser extraído de uma fonte inesgotável de matérias-primas como cereais e raízes. Neste contexto, o presente trabalho aborda o estudo de biopolímeros produzidos a partir de duas diferentes fontes renováveis, a fécula de mandioca e o amido de milho. A metodologia foi realizada utilizando a técnica de *casting*, usando três diferentes concentrações de glicerol (plastificante) e duas faixas de temperatura de reação distintas. As caracterizações dos filmes foram realizadas de acordo com normas específicas para embalagens poliméricas, avaliando propriedades como espessura, absorção de água, comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH, análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados mostraram que a espessura das amostras mostrou boa uniformidade, enquanto o estudo cinético apresentou uma alta absorção de água das amostras ao longo do tempo. Na análise de MEV percebeu-se algumas falhas ocorridas durante a retirada da amostra das placas de Petri e pequenos componentes não solubilizados na etapa de formulação. As curvas de TGA mostraram uma baixa estabilidade térmica comparadas ao biofilme comercial, porém, baixo percentual final de resíduo. Por DSC observou-se que os biofilmes apresentaram temperaturas de fusão na faixa de 90 a 108 °C, inferiores também ao biofilme comercial. Porém, pelos resultados gerais obtidos, pode-se perceber que o uso de amido para produção de biofilmes é uma tecnologia promissora, que pode ser melhorada e implementada para desenvolvimento de novos produtos mais sustentáveis e amigáveis ao meio ambiente.

Palavras chave: Biopolímero, *casting*, fécula de mandioca, amido de milho, polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

Due to the increasing accumulation of solid waste from synthetic polymers that end up harming the environment, different strategies have been created in order to reduce these problems through prevention, recycling, reduction and chemical recovery of these materials and especially the use of polymers. biodegradable. The use of starch as a thermoplastic material is promising mainly due to the natural availability of this product, which can be extracted from an inexhaustible source of raw materials such as cereals and roots. In this context, the present work addresses the study of biopolymers produced from two different renewable sources, cassava starch and corn starch. The methodology was carried out using the casting technique, using three different concentrations of glycerol (plasticizer) and two distinct reaction temperature ranges. The characterizations of the films will be performed according to specific rules for polymeric packaging, evaluating properties such as water absorption. , behavior in aqueous solutions according to pH, morphological analysis by scanning electron microscopy (MEV), thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the thickness of the samples showed good uniformity, while the kinetic study showed a high water absorption of the samples over time. In the MEV analysis, some failures occurred during the sample removal from Petri dishes and small components not solubilized in the formulation stage. The TGA curves showed a low thermal stability compared to commercial biofilm, however, a low final percentage of waste. By DSC it was observed that the biofilms presented melting temperatures in the range of 90 to 108 °C, also lower than the commercial biofilm. However, from the general results obtained, it can be seen that the use of starch for the production of biofilms is a promising technology, which can be improved and implemented to develop new products that are more sustainable and friendly to the environment.

Keywords: Biopolymer, casting, cassava starch, corn starch, biodegradable polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis	16
Figura 2 – Estrutura química da milose	20
Figura 3 – Estrutura química da amilopectina	20
Figura 4 – Evolução da produção de raiz de mandioca no Brasil.....	22
Figura 5 – Fluxograma da extração da fécula de mandioca.....	22
Figura 6 – Produção de milho em toneladas nos últimos anos no Brasil	23
Figura 7 – Fluxograma da extração do amido de milho.....	24
Figura 8 – Molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol)	27
Figura 9 – Fluxograma das etapas de produção do filme biodegradável	32
Figura 10 – Disposição dos pontos de leitura no biofilme	37
Figura 11 – Gráfico da massa dos filmes em relação ao tempo.....	40
Figura 12 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo linear	41
Figura 13 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo logarítmico	41
Figura 14 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo potencial	42
Figura 15 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo polinomial de terceiro grau para as amostras dos biofilmes	43

Figura 16 – Micrografias de superfície dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) com resolução de 100X	45
Figura 17 – Micrografias de superfície dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) com resolução de 500X	46
Figura 18 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) com resolução de 500X.....	47
Figura 19 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) com resolução de 1000X.....	48
Figura 20 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) com resolução de 2000X.....	49
Figura 21 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras	50
Figura 22 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do Grão de milho e seus Componentes	24
Tabela 2 – Identificação, composições e temperaturas utilizadas na produção dos filmes biodegradáveis	33
Tabela 3 – Temperatura da estufa e tempo de secagem dos filmes biodegradáveis	33
Tabela 4 – Valores de pH das soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio	35
Tabela 5 – Espessura dos biofilmes	38
Tabela 6 – Massa dos biofilmes ao decorrer do tempo	39
Tabela 7 – Massa média dos biofilmes	40
Tabela 8 – Relação das concentrações de pH e o tempo do início da decomposição de cada amostra	44
Tabela 9 – Resultados de DSC das amostras de biofilmes analisadas	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO ₂	Dióxido de carbono
Cp	Calor específico
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
N ₂	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
°C	Graus Celsius
PA	Poliamida
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PH	Concentração de íons hidrogênio
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
T _c	Temperatura de cristalização
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica

Ti	Temperatura inicial
TPS	Amido termoplástico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Justificativa.....	13
1.2 Objetivo Geral.....	13
1.3 Objetivos Específicos	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Polímeros	14
2.2 Polímeros Sintéticos	15
2.3 Polímeros biodegradáveis ou biopolímeros	16
2.4 Filmes poliméricos biodegradáveis.....	17
2.5 Biodegradação	18
2.6 Amido	19
2.6.1 Fécula da mandioca	21
2.6.2 Amido de milho.....	23
2.6.3 Amido termoplástico.....	25
2.7 Plastificantes	26
2.8 Métodos de processamento dos filmes biodegradáveis	27
2.9 Caracterização dos filmes biodegradáveis	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Produção dos filmes biodegradáveis	31
3.2 Caracterização dos filmes biodegradáveis	34
3.2.1 Espessura	34
3.2.2 Comportamento cinético em relação à absorção de água	34
3.2.3 Comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH	35
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	35
3.2.5 Análise termogravimétrica	35
3.2.6 Calorimetria diferencial de varredura	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Espessura	37
4.2 Comportamento cinético em relação à absorção de água	39
4.3 Comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH	44
4.4 Microscopia eletrônica de varredura	45
4.5 Análise Termogravimétrica	49

4.6 Calorimetria diferencial de varredura	52
5 CONCLUSÃO	55
6 REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros derivados de petróleo vêm sendo utilizados por muitos anos como materiais de embalagens devido às vantagens em relação a outros materiais tradicionais. No entanto, esses materiais não são biodegradáveis e dependem inteiramente desse recurso fóssil não renovável, gerando grande quantidade de resíduos sólidos (ARENAS, 2012).

Atualmente os consumidores estão se tornando cada vez mais exigentes em relação à qualidade e aparência das mercadorias e embalagens fornecidas no mercado. Apenas uma pequena fração das embalagens utilizadas é reciclada. Isso ocorre devido ao alto custo e a um nível relativamente baixo de coleta seletiva de resíduos sólidos urbanos. O volume crescente de depósitos destes materiais é um enorme fardo para o meio ambiente, pois a maioria desses resíduos resiste à degradação devido aos polímeros serem conhecidos pelo longo tempo de decomposição no ambiente (ONISZCZUK et al., 2015).

Indústrias e pesquisadores vêm buscando novas alternativas para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado de produtos plásticos. Além da reciclagem, o reaproveitamento das embalagens também é realizado, mesmo que em pequena quantidade. A conscientização de um destino adequado ao realizar o descarte também é de fundamental importância (BRITO et al., 2011).

Assim, o acúmulo de plásticos sintéticos a base de petroquímicos vem sendo uma grande preocupação para o bem-estar ambiental. A fim de erradicar essa preocupação, muitos pesquisadores trabalham no desenvolvimento de diferentes

polímeros naturais de base biológica. Para substituir os polímeros sintéticos existentes, polímeros ambientais abundantes, como o amido e a celulose vem sendo amplamente estudados. Os potenciais polímeros a base de amido e celulose possuem altas propriedades térmicas, sendo chamados de bio-termoplásticos (MOHAN et al., 2018).

Os bio-termoplásticos são plásticos ecológicos, compostos por polímeros naturalmente já existentes ou polímeros produzidos biologicamente. Podem ser desintegrados em sua forma simples de monômeros pelo solo ou ar, preservando assim o meio ambiente da poluição (MOHAN et al., 2018).

O crescente número de soluções mais “verdes” e a busca por um estilo de vida saudável contribuíram para o desenvolvimento desse campo de pesquisa que abrange os polímeros biodegradáveis. Os biopolímeros à base de amido normalmente são obtidos após a mistura do amido com um plastificante (principalmente o glicerol) para facilitar o descarte do material a uma temperatura inferior à temperatura de composição do amido, recebendo o nome de amido termoplástico (TPS) (ONISZCZUK et al., 2015).

Filmes de biopolímeros a base de amido são produzidos principalmente dependendo das propriedades de gelatinização das moléculas de amido. Após a gelatinização, as propriedades do amido desempenham um papel importante na formação e moldagem dos filmes, sendo importantes também na operação de aumento de escala quando se tratar de produção em nível industrial de filmes bio-termoplásticos (MOHAN et al., 2018).

Assim, o intuito deste trabalho é produzir filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e de amido de milho e avaliar suas propriedades e características, comparando os resultados obtidos com um filme biodegradável já comercializado no mercado atual e verificando assim o potencial de uso dessas matérias-primas para a produção de embalagens plásticas.

1.1 Justificativa

O trabalho acadêmico faz com que o aluno busque aprofundar seus conhecimentos vistos em sala de aula num caráter investigatório e prático. O presente trabalho se justifica pela busca de melhorias na questão ambiental do planeta, buscando novas tecnologias para a substituição de embalagens plásticas vindas de fontes não renováveis e que levam muito tempo para decomposição. Pretende-se produzir filmes biodegradáveis através do amido de milho e fécula de mandioca, por serem fontes renováveis e de baixo custo, apresentando degradação mais rápida e reduzindo assim o impacto ambiental.

1.2 Objetivo Geral

O presente trabalho possui como objetivo principal avaliar a obtenção de filmes biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis e abundantes como a fécula de mandioca e amido de milho, analisando suas propriedades e características e vislumbrando possíveis aplicações na área de embalagens em substituição a polímeros sintéticos.

1.3 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Produzir filmes biodegradáveis a partir da fécula de mandioca e do amido de milho pela técnica de *casting*;
- Avaliar a influência da utilização de diferentes teores de plastificante (glicerol) e temperaturas na obtenção dos filmes biodegradáveis;
- Avaliar a influência do tempo e temperatura de secagem dos filmes biodegradáveis;
- Comparar filmes obtidos neste estudo com um filme biodegradável comercial.

2 REFERECIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas que se caracterizam através de suas interações intra e intermoleculares, pela sua estrutura química e também por seu tamanho. Essas macromoléculas possuem elevadas massas moleculares, podendo ter unidades estruturais repetidas (monômeros), sendo que a denominação polímero deriva das palavras gregas “*polis*”, que significa muitas, e “*meros*”, que significa partes (MANO et al., 2015).

Os polímeros obtidos por síntese a partir do petróleo são chamados de polímeros sintéticos, enquanto os que ocorrem normalmente na natureza são chamados de polímeros naturais ou biopolímeros. Para ambos, aplica-se o mesmo princípio básico de tecnologia. Os produtos poliméricos podem ser divididos em três grupos se considerarmos o comportamento mecânico. As fibras possuem macromoléculas lineares, grande resistência a tensão, mas baixa resistência a compressão. As borrachas ou elastômeros apresentam elasticidade em longa faixa em temperatura ambiente. Os plásticos são formados por macromoléculas orgânicas tendo por base resinas sintéticas ou polímeros naturais modificados, que embora estando em estado sólido no final, em algum momento do processo pode tornar-se moldável ou fluído, por ação de calor e pressão (MANO et al., 2015).

Através das características tecnológicas de solubilidade e/ou fusão, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termorrígidos. Os termorrígidos quando são submetidos a uma maior pressão ou são aquecidos amolecem. Quando

essas condições são retiradas, eles endurecem novamente e sofrem uma transformação química irreversível, de modo que se forem aquecidos novamente não irão mais amolecer. Já os termoplásticos amolecem com o aumento da temperatura e pressão e quando resfriados endurecem. Se forem novamente aquecidos, amolecem da mesma forma como na primeira vez, sendo uma transformação física reversível (CANEVAROLO, 2010).

2.2 Polímeros Sintéticos

Os primeiros trabalhos com polímeros sintéticos que apresentaram resultados economicamente viáveis surgiram entre 1820 e 1870, sendo que grande parte dos plásticos que se conhece hoje surgiram entre 1900 e 1948 (CORTINA et al., 1999).

Após 1950, a produção de polímeros se consolidou, devido à efetivação dos processos de polimerização (CORTINA et al., 1999). Para inibir e reduzir a velocidade de degradação dos polímeros sintéticos, além de facilitar o processamento, são empregados normalmente aditivos como antioxidantes e lubrificantes, que estão presentes em praticamente todos os produtos (FARIA, 2007).

Os plásticos sintéticos são amplamente usados em embalagens de produtos químicos, cosméticos, farmacêuticos e de alimentos (SHAH et al., 2008). Devido à grande disponibilidade, custo relativamente baixo, resistência a tração e uma boa barreira ao oxigênio, dióxido de carbono e componentes aromáticos, o uso de bases petroquímicas vêm sendo os mais usados para fabricação dos plásticos para embalagens. Os mais utilizados são a poliamida (PA), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS) polietileno tereftalato (PET) e o policloreto de vinila (PVC) (SIRACUSA et al., 2008).

Como a maioria destes polímeros possuem uma ótima estabilidade estrutural e resistência tanto física quanto química, seu descarte acarreta em sérios problemas ambientais, impulsionando muito a necessidade de novas alternativas para a fabricação dessas embalagens, com o uso de materiais alternativos, novos e sustentáveis (SCHLLEMER, 2011).

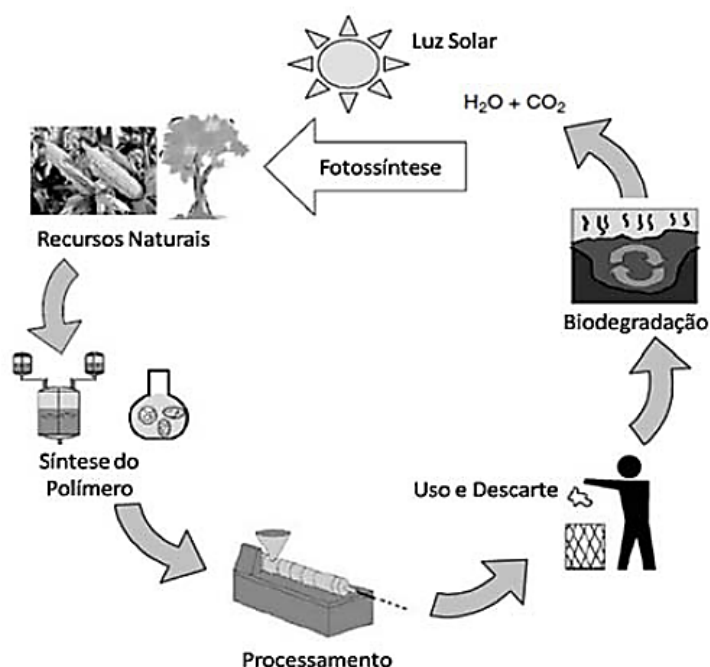
2.3 Polímeros biodegradáveis ou biopolímeros

Segundo a Norma ASTM D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação se dá através da ação de microrganismos de ocorrência natural (ASTM D883-19c, 2019).

Assim, a produção e utilização de biopolímeros vêm surgindo como alternativa para substituir parte dos polímeros sintéticos em aplicações apropriadas. Dentre todas as alternativas já conhecidas, as que estão atraindo mais atenção são as que são obtidas a partir de amido, celulose e polissacarídeos de diversas fontes biodegradáveis, que possuem baixo custo e são de fácil obtenção (BASTIOLI, 2014).

Além desses pontos, também se dá a importância para fontes que gerem um menor impacto ambiental, um balanço positivo em relação ao dióxido de carbono (CO_2) após a sua degradação e também a possibilidade de poder formar um ciclo de vida fechado (RAY, 2005), como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis



Fonte: Adaptado de Mohanty et al. (2005, p.11).

Geralmente as espécies mais utilizadas na obtenção de biopolímeros são provenientes de plantios, como a mandioca e o milho, pois estes materiais contêm

funções orgânicas em suas cadeias alifáticas, como ésteres, carboxilas, hidroxilas e carbonilas, ficando mais suscetíveis as ações enzimáticas e podendo ser degradadas pelos microorganismos com mais facilidade. Para que isso ocorra é necessário que alguns fatores estejam em sintonia, como a temperatura e a umidade do meio e o tipo de microorganismo presente, além das propriedades do polímero (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006).

Apesar de inúmeras vantagens, os biopolímeros ainda sofrem algumas limitações técnicas que dificultam seu uso como produto final. Por isso, muitos pesquisadores vêm se dedicando ao estudo da modificação desses biopolímeros a fim de viabilizar o processamento e seu uso em diversas aplicações (FECHINE, 2010).

2.4 Filmes poliméricos biodegradáveis

A embalagem desempenha um papel fundamental na redução do desperdício de alimentos, pois pode melhorar a preservação dos alimentos e otimizar o espaço durante o manuseio, transporte e armazenamento. Além disso, as inovações de design e etiqueta criam oportunidades para melhorar a eficiência da cadeia de suprimentos para o consumidor final (MARIA DE LÉIS et al., 2016).

Os plásticos têm sido cada vez mais utilizados como agentes de embalagem e substituem metais, vidro e materiais de fibra. Eles são notáveis por suas características estruturais, baixo custo de produção e variedade de resinas e composições disponíveis. Como esses materiais são geralmente obtidos de fontes fósseis e sua disposição final gera um alto nível de resíduos devido à sua não biodegradabilidade e decomposição lenta, é imperativo que fontes alternativas menos impactantes sejam procuradas. Nesse contexto, os plásticos de base biológica, ou mais especificamente o biofilme, tornam-se opções viáveis (MARIA DE LÉIS et al., 2016).

Devido à grande preocupação ambiental em relação ao descarte de materiais não renováveis de embalagens e a demanda por alimentos de alta qualidade vem crescendo a oportunidade de criar novos mercados para matérias-primas que

possam formar filmes poliméricos biodegradáveis, provenientes de produtos agrícolas (PALMU, 2003).

A função dos filmes e coberturas é reduzir ou inibir a umidade, dióxido de carbono, oxigênio, aromas, lipídios, entre outros fatores, através de uma barreira semipermeável (FAKHOURI et al., 2007).

A cobertura é uma fina camada que reveste um alimento, enquanto que o filme consiste em um material fino pré-formado, que pode ser colocado sob o alimento ou entre seus componentes. Tanto a cobertura quanto o filme tem a mesma definição, a única diferença é que a cobertura é aplicada na forma líquida, normalmente por imersão do produto, enquanto o filme é primeiramente moldado com uma folha sólida, e depois é aplicado sobre produto (FALGUERA et al., 2011).

Para atuarem como embalagens de alimentos, os filmes devem apresentar algumas características importante como boa qualidade sensorial, propriedades mecânicas eficientes, estabilidade microbiológica, físico-química e bioquímica, boas propriedades de barreira, ausência de componentes que prejudiquem a saúde e sejam tóxicos, baixo custo, não poluentes e de tecnologia simples (DEBEAUFOR et al., 2010).

2.5 Biodegradação

O termo biodegradável define todos os materiais que são capazes de sofrerem decomposição em água, metano, dióxido de carbono, biomassa ou compostos inorgânicos, tendo como mecanismo predominante de decomposição a ação enzimática de microrganismos (BRITO et al., 2011).

Sendo assim, a biodegradação pode ser definida como a degradação de um material orgânico causada por alguma atividade biológica, principalmente pela ação enzimática de microrganismos. Essa ação ocorre quando o material é usado como nutriente por algum conjunto de microrganismos, seja bactérias, algas ou fungos, que devem possuir enzimas adequadas capazes de romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Para isso são necessárias condições favoráveis de umidade, pH, temperatura e disponibilidade de oxigênio, para que

estes microrganismos consigam atuar com eficiência (BASTIOLI,2014; DE PAOLI, 2009).

Uma das principais características relacionadas à biodegradação de um polímero é a proporção de carbono que é mineralizada em dióxido de carbono em determinado tempo. Segundo as normativas da ASTM e ISO em até 90 dias, 60% do carbono do polímero precisa transformar-se em CO₂ para que possa ser considerado biodegradável (GHEM, 2006).

Conforme estudos tem-se observado que a adição de amidos a polímeros convencionais com o poliestireno, PVC e polietilenos de baixa e alta densidade têm custo reduzido para diferentes aplicações. A desvantagem é que esses produtos têm também suas propriedades mecânicas reduzidas (AVEROUS, 2002).

2.6 Amido

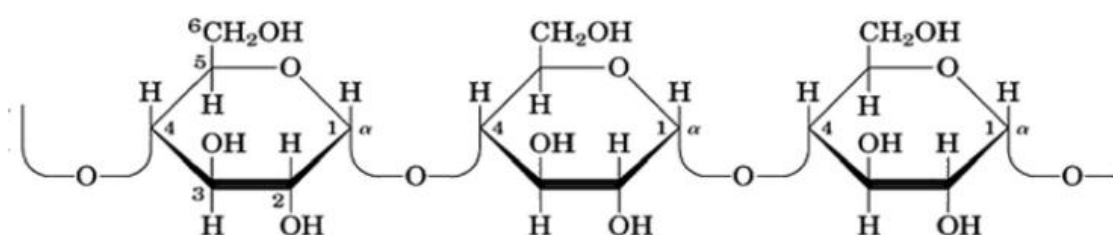
O amido é um polímero semicristalino que contém elevado peso molecular, formado por moléculas de glicose que estão unidas entre si através de ligações glicosídicas. Devido à disponibilidade mundial, desempenho e preço, é considerado como um dos materiais usados para biopolímeros mais promissores (ABDILLAH et al., 2013).

Os filmes de amido têm sido submetidos a várias modificações estruturais por não apresentarem boas propriedades mecânicas. Entre essas modificações estão o uso de cargas com fibras naturais ou até mesmo o desenvolvimento de polímeros híbridos através do uso de nano compósitos inorgânicos adicionados a cadeias orgânicas (SILVA, 2012; VERSINO; GARCIA, 2014).

Como o amido é formado por unidades de glicose que compõem as frações de amilopectina e amilose, e por estarem em proporções diferentes dependendo da fonte de amido estudada, constata-se que amidos provenientes de diferentes fontes vegetais possuem características físico químicas diferentes e variadas aplicações comerciais, que estão diretamente ligadas à concentração de amilose/amilopectina, forma física, grau de cristalinidade e tipos de processamento (MOREIRA et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2016).

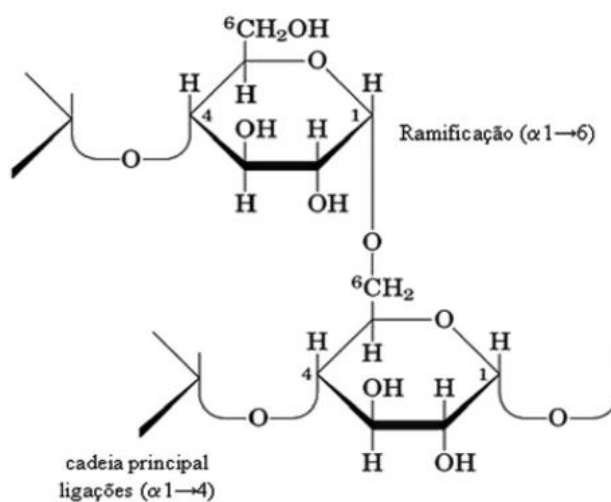
A estrutura química da amilose mostrada na Figura 2 tem na sua composição de 250 a 300 unidades de D-glicopiranosose unidas por pontes glicosídicas α -1,4. Já a amilopectina apresentada na Figura 3 é composta por unidades de glicose ligadas por pontes glicosídicas α -1,4, e ligações α -1,6. A proporção desses dois materiais no amido varia de acordo com o tipo de planta, mas na maioria dos vegetais se encontra em média 25% de amilose e 75% de amilopectina (CEREDA; VILPOUX, 2003).

Figura 2 – Estrutura química da amilose



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2014).

Figura 3 – Estrutura química da amilopectina



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2014).

A compreensão sobre a estrutura dos grânulos de amido é fundamental para o entendimento de suas propriedades físico químicas, pois determinam o comportamento do amido nos processos industriais a quais são submetidos. Cada amido é único em termos de estrutura de seus constituintes poliméricos e na

organização dos grânulos, podendo até plantas da mesma espécie apresentar amidos com características diferentes (RATNAYAKE; JACKSON, 2007).

Uma das propriedades mais requeridas do amido é sua capacidade de gelatinização, e é utilizado principalmente na indústria de fármacos e alimentos. Esse processo consiste na transformação irreversível do amido granular em uma pasta visco-elástica (MALI et al., 2010). Quando o amido é submetido ao aquecimento em um meio aquoso, algumas ligações internas de hidrogênio que são responsáveis pela estrutura do grânulo são rompidas, fazendo com que a água entre na sua estrutura molecular, provocando assim o rompimento do grão. A partir daí ocorre a gelatinização do amido, que se transforma em uma espécie de pasta ou gel elástico opaco (MOREIRA et al., 2013).

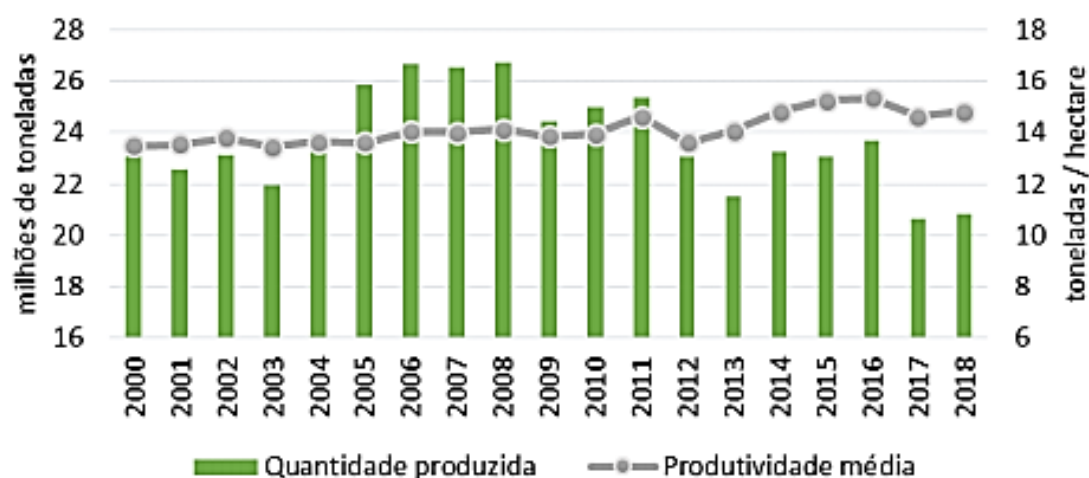
Após o processo de gelatinização as moléculas de amido podem sofrer uma nova reestruturação, se houverem condições favoráveis, voltando a apresentar uma forma cristalina e recebendo o nome de retrogradação ou recristalização. Esse fenômeno é o responsável por levar ao envelhecimento dos filmes de amido, fazendo com que se tornem quebradiços e mais rígidos (MALI et al., 2010).

2.6.1 Fécula da mandioca

O Brasil é um dos principais produtores de mandioca, raiz mais cultivada em todo o mundo. No ano de 2009 a produção estimada foi de 26 milhões de toneladas, fazendo com que o país fosse o terceiro maior produtor do mundo (SILVA et al., 2008). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a produção da raiz foi de 20,8 milhões de toneladas em fevereiro de 2018, cultivadas em uma área de 1,4 milhões de hectares (IBGE, 2018).

A Figura 4 mostra a evolução da produção da raiz de mandioca nos últimos anos no Brasil. Apesar da queda comparando-se com os anos anteriores, há um crescimento de produção nos últimos meses (IBGE, 2018).

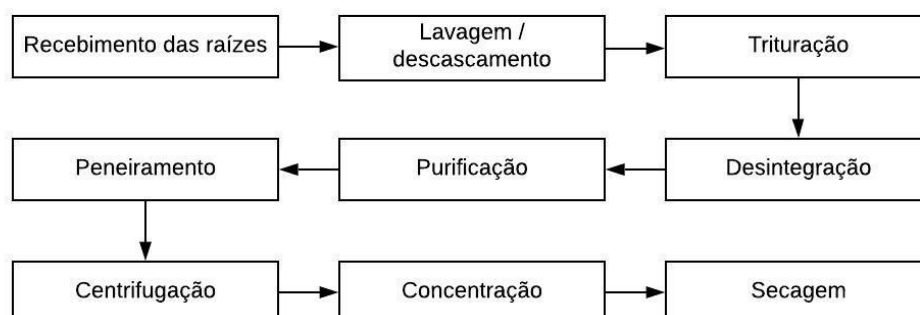
Figura 4 – Evolução da produção de raiz de mandioca no Brasil



Fonte: IBGE, 2018

A fécula de mandioca é um pó fino, branco, insípido e inodoro, também conhecido em algumas regiões como polvilho doce. É composto por uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose, constituída de cadeias lineares e a amilopectina, constituída por cadeias ramificadas. Sua obtenção se dá através das raízes da mandioca, que passam pelo processo de descascamento, trituração, desintegração, purificação, peneiramento, centrifugação, concentração e por fim, secagem. É utilizada principalmente nas indústrias alimentícias, siderúrgica e de plásticos (CEPEA, 2005). A Figura 5 apresenta o fluxograma do processo de extração da fécula da mandioca.

Figura 5 – Fluxograma da extração da fécula de mandioca.

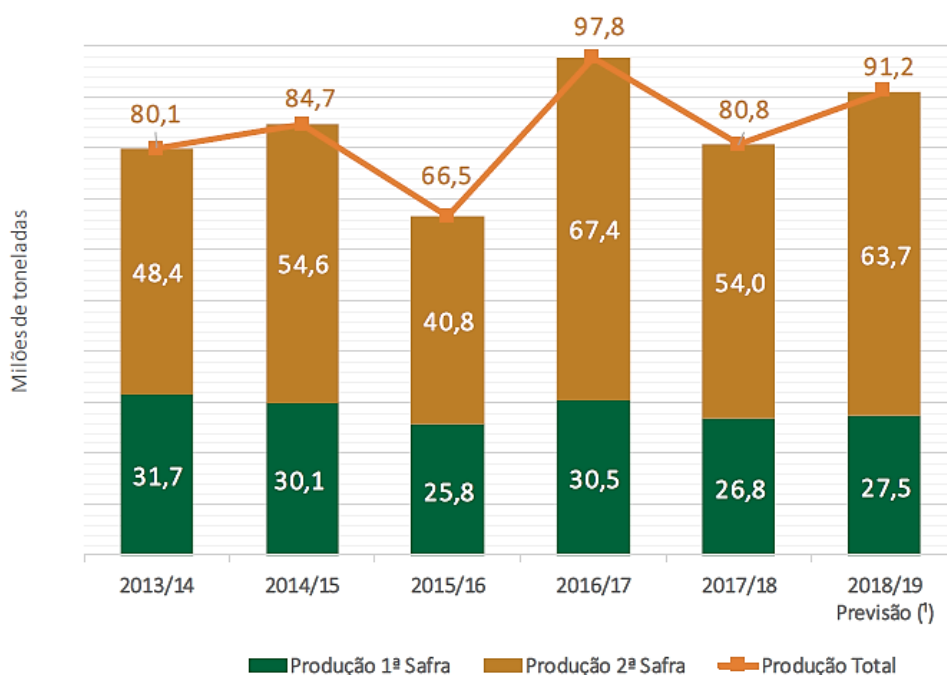


Fonte: Adaptado de Pieri, 2015.

2.6.2 Amido de milho

Assim como a mandioca, o cultivo de milho no Brasil tem um destaque mundial, aumentando cada vez mais a produção. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2019) através de pesquisas e dados levantados dos anos anteriores, conforme a Figura 6, o Brasil possui um potencial de produzir um volume superior a 91 milhões de toneladas de milho ainda em 2019.

Figura 6 – Produção de milho em toneladas nos últimos anos no Brasil.



Fonte: Conab, 2019.

Durante muitos anos de melhoramento genético, a semente do milho teve sua composição química alterada. Essa composição química também pode variar com o tipo de semente, solo, fertilizantes e condições climáticas. Ainda assim, o milho possui alto valor de amido, é facilmente digerível e de baixo custo (TOSELLO, 1987). Na Tabela 1 encontra-se a composição química do grão de milho e seus componentes.

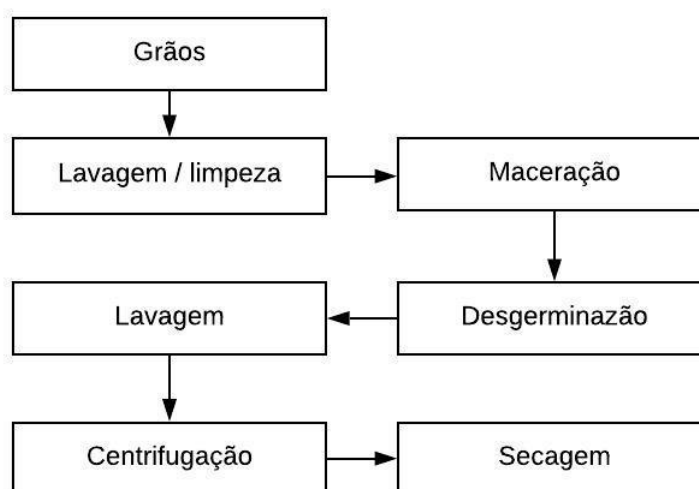
Tabela 1 – Composição química do Grão de milho e seus componentes.

Fração	Grão (%)	Amido (%)	Proteína (%)	Lipídios (%)	Açúcares (%)	Cinza (%)
Grão inteiro		71,5	10,3	4,8	2,0	1,4
Endosperma	82,3	86,4	9,4	0,8	0,6	0,3
Embrião	11,5	8,2	18,8	34,5	10,8	10,1
Pericarpo	5,3	7,3	3,7	1,0	0,3	0,8
Ponta	0,8	5,3	9,1	3,8	1,6	1,6

Fonte: Adaptado de Tosello,1987.

A composição do amido de milho é a mesma da fécula da mandioca, sendo composto por uma mistura dos polissacarídeos amilose e amilopectina (CEPEA, 2005). A extração do amido de milho é realizada na grande maioria das vezes através do processo de moagem por via úmida, cuja finalidade é aumentar a eficiência na separação das partes que compõe o grão de milho. O amido é extraído do endosperma do grão. A extração consiste nas etapas de limpeza, maceração, desgerminação, lavagem, centrifugação e secagem, que pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma da extração do amido de milho.



Fonte: Adaptado de Geraldi,2012.

2.6.3 Amido termoplástico

O amido termoplástico (TPS) do inglês *thermoplastic starch*, trata-se de um amido amorfo ou semicristalino composto pelo amido plastificado por uma ou mais misturas de plastificantes (BRITO et al., 2011). Em sua forma natural o amido não é termoplástico, passando a ser somente depois de sua fusão, ou seja, quando é aplicada certa temperatura em um plastificante nota-se que este derrete, formando uma nova estrutura. Geralmente os plastificantes utilizados são água e glicerol. O amido, que antes era semicristalino, depois desse processo tem suas cadeias de amilose e amilopectina intercaladas, formando um material mais coeso (AVÉROUS, 2002). O maior atrativo do TPS é o baixo custo e a habilidade de ser conformado em equipamentos convencionais de processamento de termoplásticos (BRITO et al., 2011).

Geralmente é produzido com o processamento de uma mistura de amido e plastificante em extrusora sob temperaturas altas, entre 140 e 160°C, mas se estiver em condições semelhantes pode ser produzido em misturadores internos. Caso a composição final do amido contiver apenas água como plastificante em níveis acima de 20%, suas propriedades termoplásticas permanecem. Caso a temperatura do processo seja superior a 100°C, a água é evaporada e o material se expande. Se isso for controlado, a expansão que ocorre é um efeito desejado, que será explorado na produção de amido expandido (BELGACEM, 2008).

Por serem provenientes de fontes de baixo custo e serem capazes de serem modificados ou misturados a outros polímeros a fim de melhorar suas propriedades e desempenho, os amidos termoplásticos vem sendo largamente estudados desde os anos 70 (BRITO et al., 2011)

O amido termoplástico sem modificação é mais frágil e sensível a umidade, principalmente após envelhecimento, do que os plásticos sintéticos. Sendo assim, para obter uma aceitação comercial é necessário que esse amido seja modificado ou misturado a outros polímeros para melhorar suas propriedades e minimizar a sensibilidade com a água. A modificação do amido através da substituição dos grupamentos hidroxila diminui a temperatura de gelatinização, reduzindo a cristalização e melhorando a flexibilidade do produto final (HALLEY, 2005).

2.7 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos cuja função é melhorar as características físico-químicas do polímero que será utilizado, fazendo com que sua flexibilidade aumente. Os plastificantes são normalmente encontrados na forma líquida, sendo pouco voláteis e constituídos por moléculas pequenas (CANEVAROLO, 2010). Além de atuarem no aumento da flexibilidade, os plastificantes também tem a função de reduzir a dureza, rigidez e temperatura de transição vítrea, aumentar a tenacidade e o alongamento na ruptura. Para ser adequado, é importante que o plastificante utilizado seja altamente compatível com o polímero usado (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

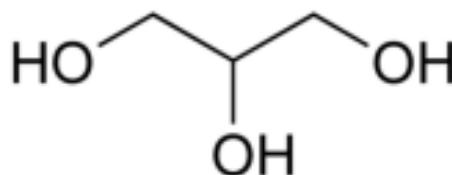
O uso de aditivos é necessário, pois filmes obtidos sem a adição destes se tornam pouco flexíveis e com aspecto quebradiço, o que faz com que sejam pouco indicados para fabricação de vários produtos. Os plastificantes mais utilizados para filmes a base de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, sendo que entre os dois o glicerol possui efeitos positivos mais acentuados (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

A concentração de plastificante utilizado também influencia no resultado final, ou seja, se colocado em concentração errada poderá causar em efeito contrário ao desejado, chamado de antiplastificante, onde ao invés de aumentar a flexibilidade, acabada diminuindo a (GAUDIN et al., 2000). Esse fenômeno geralmente ocorre quando é empregada uma pequena concentração de plastificante, fazendo com que ele interaja com o polímero, mas não em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular, apenas o grau de interações e rigidez da matriz polimérica (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

O glicerol é o plastificante mais utilizado, sendo uma molécula orgânica da classe dos polióis. Quando em temperatura ambiente, se apresenta em estado líquido e com viscosidade alta, além de ser higroscópico e inodoro. O glicerol pode ser encontrado em todos os óleos e gorduras ligados a ácidos graxos (RAHMAN; BRAZEL, 2004). O efeito do glicerol ocorre através da diminuição da temperatura de fusão do amido para que este consiga ser processado e se tornar um termoplástico. Esse recurso é utilizado devido ao fato de que a temperatura de fusão do amido

natural é superior à sua temperatura de degradação (DA RÓZ et al., 2006). A Figura 8 mostra a molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol).

Figura 8 – Estrutura química mostrando a molécula de glicerol (1,2,3-propanotriol).



Fonte: Chaplin (2009).

2.8 Métodos de processamento dos filmes biodegradáveis

O princípio do processo de extrusão se dá através da aplicação de calor e trabalho para converter um material sólido em líquido e extrusá-lo através de uma matriz (CHANG, 2001). A extrusão provoca várias alterações nas propriedades funcionais do amido, que depende principalmente da relação de amilopectina e amilose, além dos parâmetros operacionais do processo como a temperatura, a velocidade, geometria do parafuso e umidade da matéria-prima (FELLOWS, 2016).

Na extrusora, o amido que se encontra na forma de grânulos é comprimido progressivamente e transformado em um composto homogêneo de material denso e compacto com o desaparecimento da sua estrutura granular e cristalina do início. A transformação dos grânulos de amido é função da intensidade do tratamento realizado. Grânulos intactos são muito presentes nos extrusados quando estão em condições de alta umidade, baixa temperatura e baixo cisalhamento (CHANG, 2001).

O método *casting* consiste em um processo de solubilização do amido em algum solvente, onde com a adição de um plastificante forma-se uma solução filmogênica, chamada de gelatinização. Em seguida ocorre a evaporação do solvente, que desidrata o material e por fim, ocorre a secagem sobre uma placa de Petri. Após a gelatinização, a amilopectina e a amilose se dispersam na solução aquosa, e quando começa a ocorrer a secagem elas se reorganizam formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (SILVA, 2011).

A técnica de *casting* está sendo intensivamente usada nos estudos relacionados à produção de filmes biodegradáveis, porém ainda apresenta algumas desvantagens, pois há uma visível dificuldade em aumentar a escala a um patamar industrial, além da dificuldade de incorporar matrizes de naturezas diferentes. Outro problema enfrentado neste método é a dificuldade existente no momento de retirada do filme da placa Petri, ou da superfície usada para o método (MALI et al., 2010). Diante dessas desvantagens, alguns outros métodos estão sendo utilizados na elaboração de filmes, sendo o mais comum a técnica de extrusão. Ainda assim, a técnica de *casting* continua sendo utilizada por pesquisadores com bastante frequência, devido à praticidade do método, o tempo de preparo do filme e a facilidade do processo (MALI et al., 2010).

Uma pesquisa realizada na Universidade Federal do Pampa teve como objetivo avaliar as propriedades físicas e mecânicas de filmes comestíveis a base de gelatina, amido de mandioca e amido de milho, usando glicerol como plastificante e água como solvente. As misturas foram obtidas através da metodologia de *casting*. Os filmes foram submetidos às análises de espessura média, tensão de ruptura e alongamento (ALVES et al., 2015). Dentre as formulações elaboradas, a base de gelatina apresentou maior tensão de ruptura, portanto, a mais indicada para proteção de alimentos. O filme composto por amido de milho obteve maior alongamento em relação as demais, apresentando-se como o mais flexível e adaptável (ALVES et al., 2015).

Um trabalho realizado na Universidade São Paulo produziu e analisou um biopolímero realizado com fécula de mandioca e adição de glicerol, tendo como objetivo estudar o comportamento cinético de absorção de água do biofilme produzido. Para a produção dos biofilmes foram utilizadas diferentes temperaturas de reação e composições. Após a secagem os filmes passaram por análises para determinar o comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH e o comportamento quanto à absorção de água por tempo e estudo cinético, constatando-se que a quantidade de amido e a temperatura de secagem influencia na resistência do filme. Os filmes produzidos apresentaram considerável resistência mecânica, tendo como principal fator limitante a suscetibilidade a água, que acaba prejudicando as propriedades mecânicas. O biofilme produzido apresentou potencial de utilização do amido na produção de embalagens (FERREIRA; BENTO, 2013).

Outra pesquisa realizada investigou o efeito da adição de ingredientes antimicrobianos naturais incorporados filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, em suas propriedades de tração e na transmissão de vapor de água. As propriedades elásticas e permeabilidade ao vapor de água do filme biodegradável foram comparadas com os resultados obtidos para o filme biodegradável controle (sem ingredientes antimicrobianos). Os resultados mostraram que quando vários agentes microbianos foram adicionados, as propriedades de tração (resistência à tração e alongamento percentual na ruptura) reduzida e permeabilidade ao vapor aumentou se comparada ao controle. Biofilmes feitos com quantidades intermediárias de microorganismos apresentou o menor valor de permeabilidade de vapor de água, provavelmente porque esses ingredientes melhoraram o filme biodegradável matriz como uma barreira ao vapor de água (KECHICHIAN et al., 2010).

Moreno (2014) utilizou biofilmes à base de amido de milho, tendo como objetivo analisar o efeito da incorporação de soro de leite coalhado nas propriedades da película formadora e as características microestruturais do biofilme. A análise microestrutural revelou pouca compatibilidade entre o amido e o leite levando à separação de fases e uma estrutura heterogênea onde gotas lipídicas também podem ser observadas. A incorporação de soro de leite coalhado nos filmes de amido provocou uma diminuição significativa na rigidez do filme e resistência à ruptura sem mudanças notáveis na elasticidade do filme. O soro de leite coalhado não exibiu atividade antimicrobiana, provavelmente devido à baixa proporção de compostos antimicrobianos ou às dificuldades envolvidas em sua liberação no meio de cultura. Apesar do soro de leite coalhado ter um alto conteúdo protéico, com potenciais propriedades antioxidantes ou antimicrobianas, não é apropriado formular películas de amido devido à efeito negativo dos outros sólidos presentes no poder comercial der nas propriedades do filme (MORENO et al., 2014).

2.9 Caracterização dos filmes biodegradáveis

Os filmes biodegradáveis são geralmente caracterizados quanto à sua solubilidade, espessura e propriedades térmicas e mecânicas. A espessura é

definida como a distância entre duas superfícies principais do material. Através da espessura é possível obter informações a respeito da resistência mecânica e de propriedades de barreira do material, além de ser possível estimar a vida útil de alimentos que possam ser acondicionados nesses materiais. Variações na espessura podem causar problemas no desempenho mecânico e nas propriedades de barreira (SILVA, 2011).

A solubilidade em água direciona a aplicação do biofilme como embalagem de produtos alimentícios. No caso de produtos que são destinados ao preparo com cozimento, a total solubilização do filme pode ser benéfica. Já se o alimento for líquido ou aquoso, os filmes biodegradáveis que possuem alta solubilidade não são indicados (FAKHOURI et.al., 2007).

As análises térmicas são técnicas usadas para avaliar a estabilidade térmica ou parâmetros relacionados ao comportamento térmico dos materiais frente à sua aplicação ou em relação ao seu comportamento ao longo do tempo. Quando uma amostra é aquecida ou resfriada ocorre uma variação de alguma propriedade física, que é analisada e registrada de acordo com o método empregado. Os métodos utilizados medem variações que ocorrem de um determinado parâmetro como uma função de temperatura, seja de aquecimento ou de resfriamento, ou como função do tempo a uma temperatura constante (SEBIO, 2003).

As propriedades mecânicas dos filmes dependem da espessura, de características inerentes ao material e ao processo de fabricação do biofilme. O processo de fabricação determina as propriedades associadas à orientação das moléculas, homogeneidade da distribuição da espessura do filme, grau de cristalinidade e ocorrência de defeitos superficiais (SILVA, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

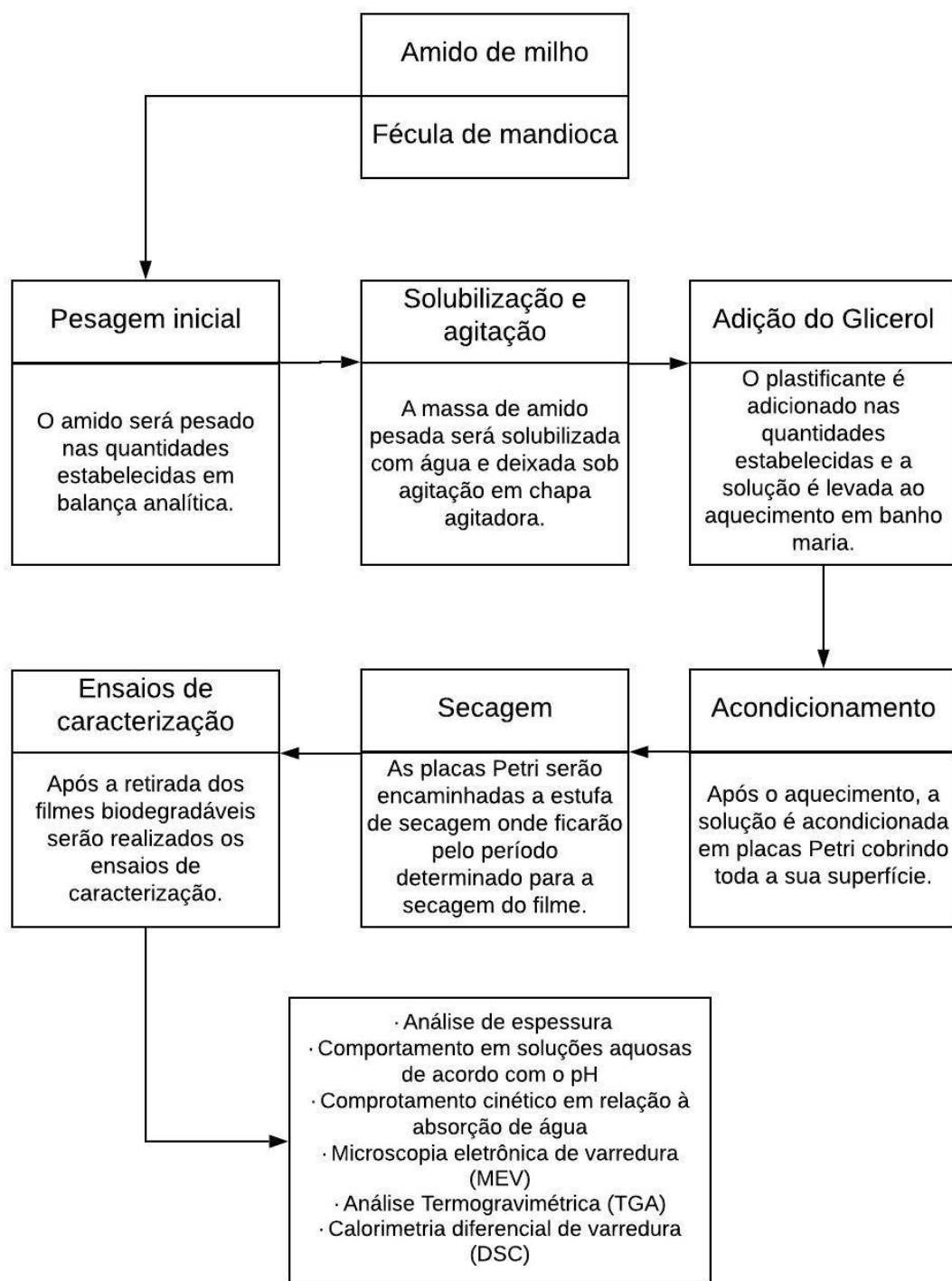
3.1 Produção dos filmes biodegradáveis

A produção dos filmes biodegradáveis foi realizada nos laboratórios de química da Universidade do Vale do Taquari – Univates, situados no Prédio 8. As matérias-primas usadas foram a fécula de mandioca e o amido de milho comerciais da marca Fritz & Frida, já o plastificante utilizado foi o glicerol 85% P.A.

A metodologia usada para a produção dos filmes foi a técnica de *casting* em placas de Petri, onde com o auxílio de uma chapa de agitação e aquecimento o amido é solubilizado em água e, após a adição do glicerol 85% ocorre a gelatinização. Em seguida, ocorre a evaporação da água, e posteriormente a solução é colocada em placas Petri para ocorrer a secagem e posteriormente a remoção do biofilme.

Os ensaios de caracterização das amostras foram realizados nos laboratórios de química do Prédio 8 da Univates, no Parque Científica e Tecnológico da Univates (Tecnovates). Um fluxograma com as etapas de produção e com os ensaios de caracterização está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma das etapas de produção e caracterização dos filmes biodegradáveis.



Fonte: Da autora (2020).

Para obtenção dos filmes foram utilizadas diferentes composições e temperaturas de reação, seguindo metodologia adaptada de Ferreira e Bento (2013), como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação, composições e temperaturas utilizadas na produção dos filmes biodegradáveis

Amostra	Amido (g)	Glicerol (g)	Temperatura da reação (°C)
AM/G005/65	5g	0,05g	65°C
AM/G02/65	5g	0,2g	65°C
AM/G05/65	5g	0,5g	65°C
AM/G005/75	5g	0,05g	75°C
AM/G02/75	5g	0,2g	75°C
AM/G05/65	5g	0,5g	75°C
FM/G005/65	5g	0,05g	65°C
FM/G02/65	5g	0,2g	65°C
FM/G05/65	5g	0,5g	65°C
FM/G005/75	5g	0,05g	75°C
FM/G02/75	5g	0,2g	75°C
FM/G05/75	5g	0,5g	75°C

Fonte: Da autora (2019).

Para cada amostra a massa de amido pesada foi solubilizada em 100 ml de água destilada e deixada sob agitação magnética em chapa de aquecimento (Velp, modelo ARE - F20500162) nas temperaturas de 65°C e 75°C por aproximadamente 15 minutos. Em seguida foi adicionado o plastificante à solução encaminhada ao banho-maria (Qhimis, Q215S) com a temperatura ajustada em 65°C e 75°C para ocorrer o aquecimento. A temperatura foi controlada e mantida constante até o aumento da viscosidade da solução, por 20 minutos. Terminado o aquecimento, 20ml da solução foi transferida para placas Petri com dimensões de Ø 90mm x 15mm, cobrindo toda a superfície. As placas então foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 032), com temperatura controlada e tempo determinado (FERREIRA, 2013), de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura da estufa e tempo de secagem dos filmes biodegradáveis.

Temperatura estufa de secagem	Tempo de secagem
45°C	12h
45°C	18h
45°C	24h

Fonte: Da autora, (2019).

Concluída a etapa de secagem, os filmes foram cuidadosamente retirados das placas de Petri a fim de não danificar a estrutura do filme formado, para que pudessem ser analisados.

3.2 Caracterização dos filmes biodegradáveis

As análises de caracterização dos filmes biodegradáveis produzidos foram encaminhadas juntamente com uma amostra de sacola biodegradável comercializada no mercado, da empresa Weasy Indústria e Comércio de Plástico, para posterior comparação de resultados.

Devido à grande quantidade de amostras, gerando um alto custo em análises e o fato de as amostras com menor quantidade de plastificante ficarem quebradiças, utilizou-se as amostras com concentração de glicerol em 0,5 g nas duas temperaturas de reação.

3.2.1 Espessura

A espessura dos filmes biodegradáveis foi realizada com o auxílio de um micrômetro (Digimess, 110.200) com escala de 0 a 25mm e precisão de 0,004 mm. Foram realizadas cinco medições em pontos diferentes da amostra com amido de milho e outra da amostra com fécula de mandioca, além da amostra comercial. Após foi realizada uma média aritmética dos resultados medidos para obtenção da espessura de cada amostra.

3.2.2 Comportamento cinético em relação à absorção de água

Para a análise de comportamento quanto à absorção de água em função do tempo, o filme foi pesado e mergulhado em água destilada. A amostra foi então retirada da água e pesada novamente ao decorrer do tempo para analisar o quanto de água foi absorvido pelo filme. Novas pesagens foram realizadas após 2, 15, 30, 60 e 120 minutos.

Os dados obtidos foram utilizados para realizar um estudo da cinética de absorção de água, conseguindo verificar qual o melhor modelo seguido. Testou-se o método linear, logarítmico, potencial e por fim polinomial para encontrar o modelo de melhor representação.

3.2.3 Comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH

O comportamento dos filmes em soluções aquosas com diferentes pH também foi avaliado. Para isso, foram utilizadas três soluções a base de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e três soluções a base de hidróxido de sódio (NaOH), nas concentrações apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de pH das soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio utilizadas no ensaio de avaliação do comportamento dos filmes em água.

pH solução de ácido sulfúrico	pH solução de hidróxido de sódio
2	8
4	10
6	12

Fonte: Da autora (2019).

O pH das soluções foi medido através de pHmetro (Digimed, DM-22). Os filmes biodegradáveis foram imersos nas soluções e observados por 5 minutos para analisar o seu comportamento no meio em questão, avaliando seu aspecto e alterações visuais em relação às diferentes formulações desenvolvidas e concentrações de solução usadas.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da morfologia dos filmes foi usado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio Carl Zeiss EVO-LS10 com voltagem de 10 kV. As amostras foram colocadas sobre suportes metálicos (*stubs*), em fita de carbono e metalizadas com ouro para a análise. O ensaio foi realizado no Tecnovates (Univates).

3.2.5 Análise termogravimétrica

O comportamento de degradação térmica dos filmes biodegradáveis foi determinado por análise termogravimétrica (TGA). Essa análise foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA Shimadzu-50 sob uma atmosfera de N_2 usando 10 mg da amostra. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com as

temperaturas variando entre 25 a 900°C. As análises foram realizadas no Tecnovates (Univates).

3.2.5.1 Calorimetria diferencial de varredura

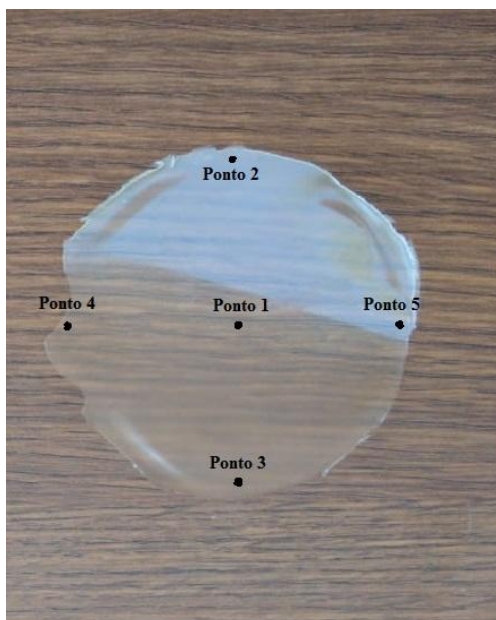
O comportamento térmico das amostras de filmes biodegradáveis produzidos foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento Perkin Elmer, modelo DCS 4000. Na primeira etapa, as amostras passaram por uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min com temperaturas variando de 25 a 200 °C, por 5 min, seguindo de uma taxa de resfriamento de 10 °C/min para eliminar os efeitos da história térmica. O aquecimento final seguiu até uma temperatura de 200 °C à mesma taxa de aquecimento de 10 °C/ min. O procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min, conforme a ASTM D-3417, sendo realizado no Tecnovates (Univates).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espessura

A leitura da espessura dos biofilmes foi realizada em cinco pontos distintos da amostra, conforme ilustrado na Figura 10. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5 com a média de espessura de cada amostra.

Figura 10 – Disposição dos pontos de leitura em uma das amostras de biofilme.



Fonte: Da autora (2020).

Tabela 5 – Espessura das amostras de biofilmes.

AMOSTRA	Leitura 1 (mm)	Leitura 2 (mm)	Leitura 3 (mm)	Leitura 4 (mm)	Leitura 5 (mm)	Média (mm)	Desvio Padrão \pm
AM/GO5/65	0,13	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11	0,009
AM/GO5/75	0,10	0,10	0,13	0,11	0,10	0,10	0,013
FM/GO5/65	0,10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,005
FM/GO5/75	0,10	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,005
COMERCIAL	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,000

Fonte: Da autora (2020).

Os biofilmes produzidos apresentaram espessura média de 0,11 mm, porém, as amostras AM/G05/65 e AM/G05/75 obtiveram um desvio padrão maior comparado as amostras FM/G05/65 e FM/G05/75. O biofilme AM/G05/65 obteve desvio padrão de $\pm 0,009$ enquanto a amostra AM/G05/75 obteve desvio padrão de $\pm 0,013$, mostrando que o biofilme apresentou pequenas variações de espessura ao longo de sua superfície. As amostras FM/G05/65 e FM/G05/75 apresentaram desvio padrão de $\pm 0,005$, mostrando que as diferentes temperaturas de reação não interferiram na espessura do biofilme. A amostra comercial obteve espessura de 0,03 mm com a mesma leitura em todos os pontos, portanto, sem desvio padrão. Comparado à amostra comercial, os biofilmes obtiveram espessura relativamente alta, mas comprovaram uma homogeneidade da amostra, mostrando sua uniformidade ao longo do filme, o que é difícil de obter no método *casting*.

Um trabalho realizado por Crepaldi e Colonetti (2018) utilizando biofilmes feitos a partir de amido de milho e álcool polivinílico com diferentes plastificantes apresentou espessura de 0,055 mm, mostrando que não houve variação de espessura com diferentes concentrações de plastificante. Já um biofilme produzido a base de proteína de peixe por Araújo et al. (2018) obteve espessura de 0,03 mm com desvio padrão de $\pm 0,001$, resultado muito semelhante ao encontrado para o biofilme comercial. Em estudo de Costa e Oliveira (2020) foram produzidos biofilmes a base de amido de milho, onde obtiveram resultado médio de espessura de 0,10 mm, o que se assemelha com o resultado dos biofilmes produzidos, enquanto que Silva et al. (2019) produziram biofilmes a base de fécula de mandioca e obtiveram resultado médio de espessura de 0,19 mm, maior do que o encontrado nos biofilmes produzidos.

4.2 Comportamento cinético em relação à absorção de água

A Tabela 6 indica as massas dos biofilmes pesados ao decorrer do tempo de avaliação do ensaio, que foi observado até um tempo máximo de 120 minutos. Pode-se observar que ocorre uma significativa absorção de água nos primeiros instantes, sendo a pesagem com 2 minutos a com maior taxa de aumento de massa. Os biofilmes absorveram água até chegarem a um estado gelatinoso suficiente para começar a se desfazer, o que ocorreu entre 120 e 180 minutos, impossibilitando novas pesagens.

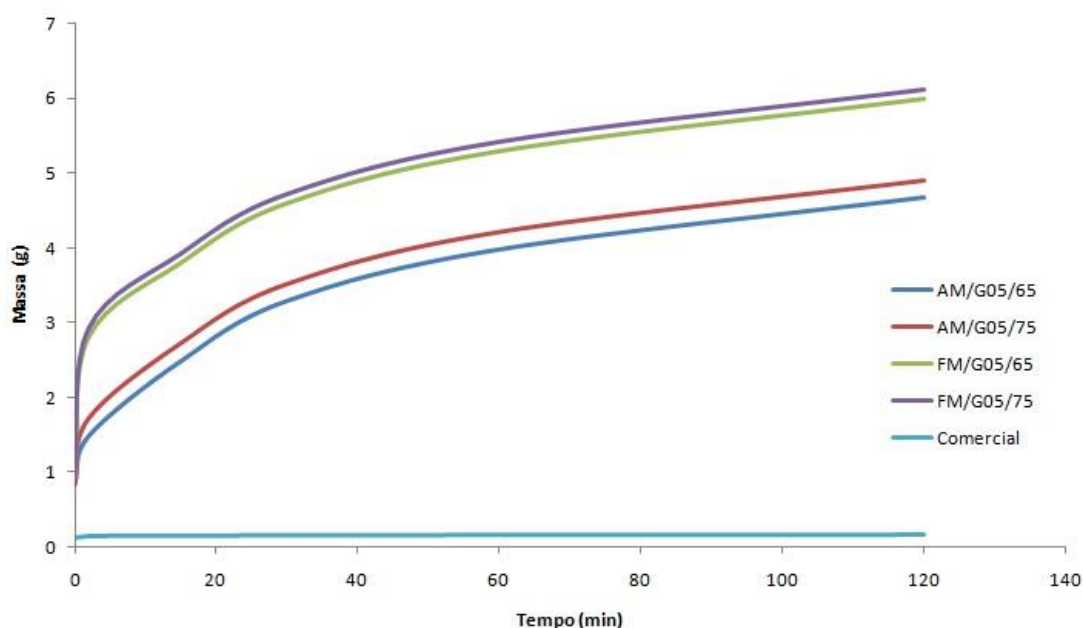
Observa-se também que o biofilme comercial absorveu água em uma escala bem menor, variando pouco sua massa inicial, mostrando que não é muito sensível a umidade. Verificou-se que, com exceção do filme comercial, os biofilmes produzidos são extremamente sensíveis a umidade, absorvendo água do meio rapidamente, como mostra Figura 11. Este é um fator limitante para a utilização dos biofilmes, uma vez que em presença de alta umidade perdem grande parte das suas propriedades mecânicas.

Tabela 6 – Massas dos biofilmes avaliadas ao decorrer do tempo de imersão em água.

Tempo (min)	Massa (g) AM/G05/65	Massa (g) AM/G05/75	Massa (g) FM/G05/65	Massa (g) FM/G05/75	Comercial (g)
0	0,8347	0,8254	0,9375	0,9729	0,1151
2	1,4808	1,7231	2,8034	2,9288	0,1460
15	2,4825	2,7302	3,7992	3,9301	0,1520
30	3,2908	3,5234	4,5994	4,7279	0,1588
60	3,9828	4,2211	5,3004	5,4290	0,1630
120	4,6814	4,9123	6,0024	6,1278	0,1690

Fonte: Da autora (2020).

Figura 11 – Comportamento da massa dos filmes em relação ao tempo.



Fonte: Da autora (2020).

Para uma análise mais aprofundada, realizou-se um estudo cinético da taxa de absorção de água dos biofilmes, usando as massas de sólido úmido e seco para o cálculo. Assim, obtiveram-se os resultados da Tabela 7.

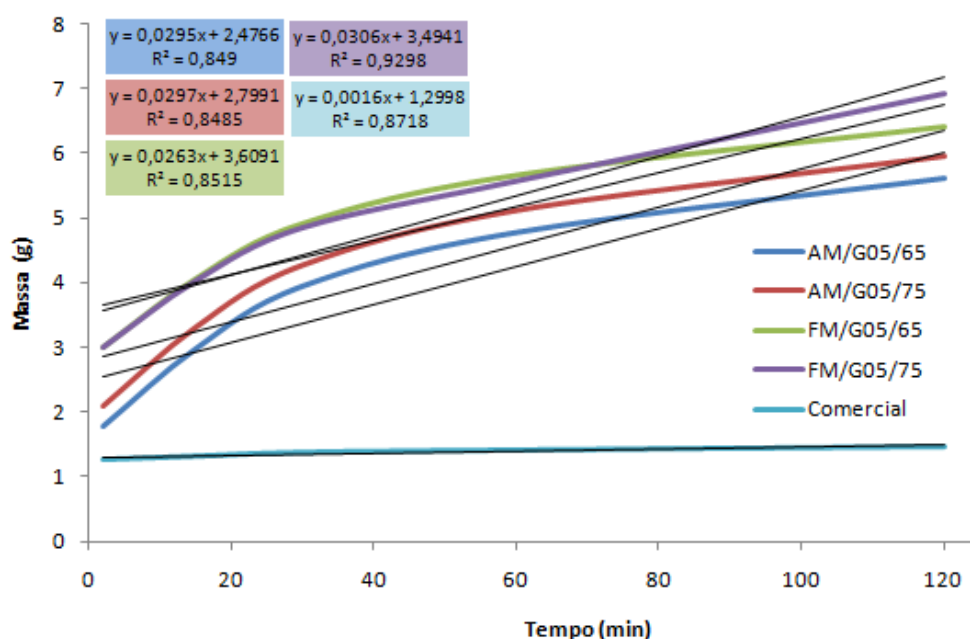
Tabela 7 – Valores da massa média das amostras de biofilmes em função do tempo.

Tempo (min)	Massa (g) AM/G05/65	Massa (g) AM/G05/75	Massa (g) FM/G05/65	Massa (g) FM/G05/75	Comercial (g)
2	1,7741	2,0876	2,9903	3,0104	1,2685
15	2,9741	3,3077	4,0525	4,0396	1,3206
30	3,9425	4,2687	4,9060	4,8596	1,3797
60	4,7715	5,1140	5,6538	5,5802	1,4162
120	5,6085	5,9514	6,4026	6,9285	1,4683

Fonte: Da autora (2020).

Com os valores foi possível verificar se os modelos cinéticos linear, logarítmico e potencial seriam adequados estimando-se as equações da reta e as correlações (R), que se encontram nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

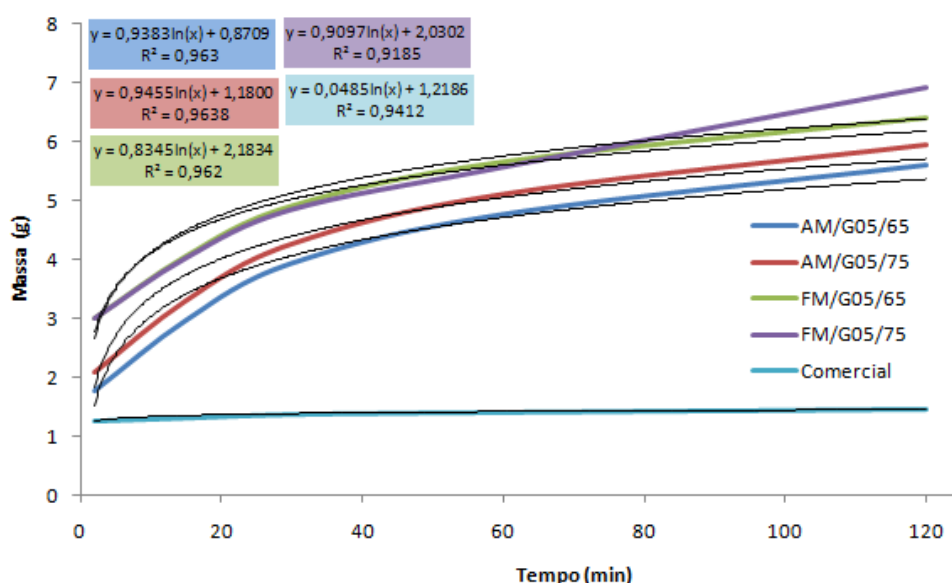
Figura 12 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo linear para as amostras dos biofilmes.



Fonte: Da autora (2020).

Avaliando os resultados da Figura 12, observou-se que, apesar da amostra FM/G05/75 apresentar um valor de correlação maior que as demais amostras, nenhum dos biofilmes obteve uma correlação próxima a 1 pelo modelo linear. Na Figura 13 são mostrados os valores e correlações obtidas usando o modelo logarítmico.

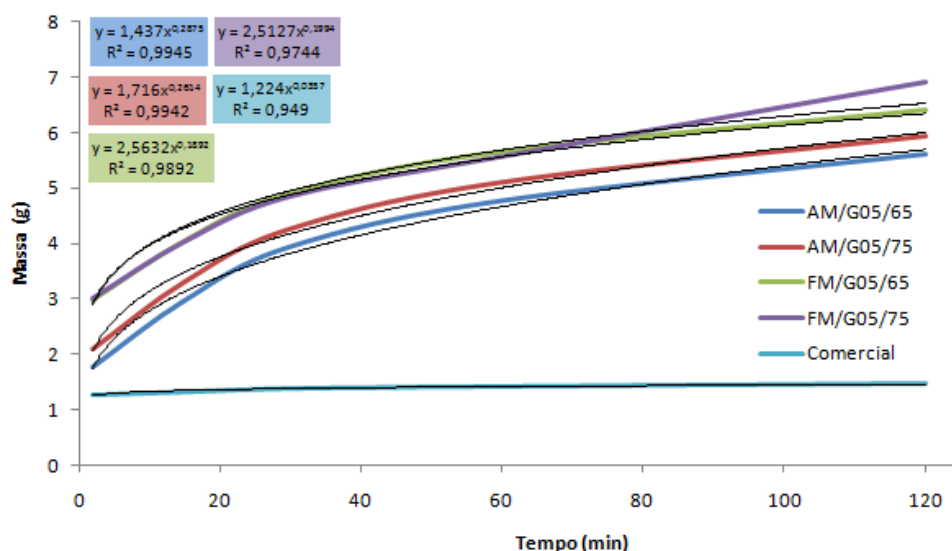
Figura 13 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo logarítmico para as amostras dos biofilmes.



Fonte: Da autora (2020).

Analisando o comportamento das retas pelo modelo logarítmico observam-se resultados de correlações (R) maiores, exceto para a amostra FM/G05/75 que baixou de 0,9298 para 0,9185. Contudo, os valores encontrados ainda não se aproximaram de 1. Na Figura 14 são mostrados os valores utilizando o modelo potencial.

Figura 14 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo potencial para as amostras dos biofilmes.

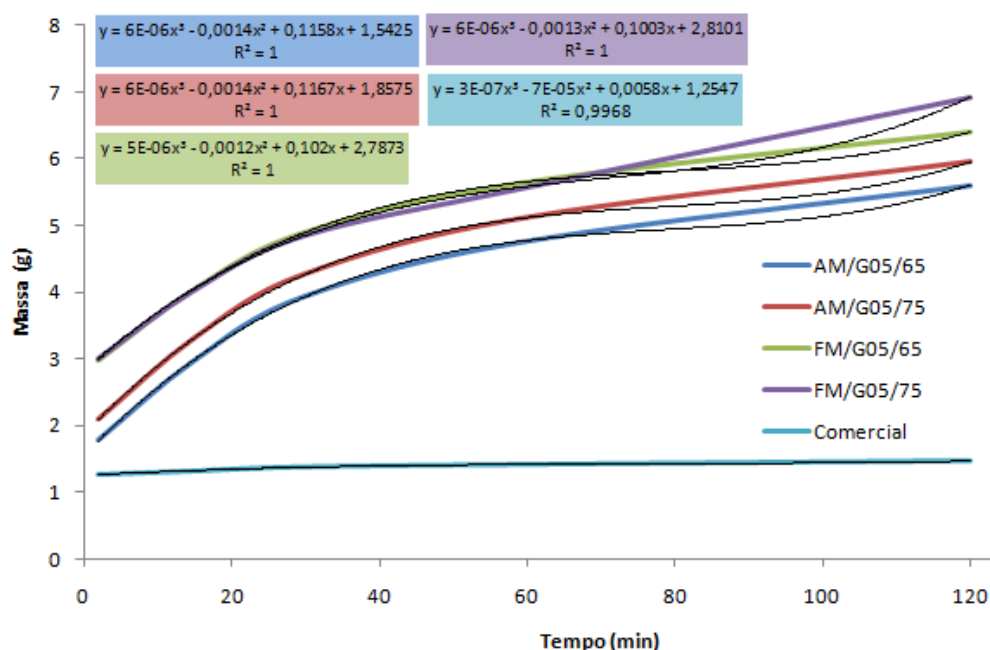


Fonte: Da autora (2020).

As amostras AM/G05/65 e AM/G05/75 obtiveram resultado no modelo potencial com o valor de correlação se aproximando a 1, enquanto as amostras FM/G05/65 e FM/G05/75 obtiveram valores inferiores, ainda assim, mais próximos de 1 se comparados aos outros modelos utilizados. Já a amostra do biofilme comercial apresentou uma menor cinética de absorção de água em função do tempo do que as amostras produzidas, mostrando valor de correlação mais baixo.

A amostra de biofilme comercial obteve um valor de correlação próximo a 1 apenas no método de polinômio de terceiro grau, modelo que resultou em correlação 1 nas demais amostras de biofilme produzidas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Resultados das equações e correlação obtidos com o modelo polinomial de terceiro grau para as amostras dos biofilmes.



Fonte: Da autora (2020).

Um estudo cinético de absorção de água realizado em condições semelhantes por Ferreira e Bento (2013) utilizando amostras de biofilme feitos a partir de fécula de mandioca apresentou um resultado de correlação próximo a 1 no modelo potencial, chegando em 0,9995. As amostras de biofilme produzidas tiveram uma correlação próximo a 1 nesse mesmo modelo, mostrando que o comportamento dos biofilmes foi semelhante.

A amostra do biofilme comercial mostrou que possui uma menor cinética de absorção de água em comparação com as demais amostras de biofilmes produzidas. Os biofilmes AM/G05/65 e AM/G05/75 apresentaram maior cinética de absorção do que os biofilmes FM/G05/65 e FM/G05/75, ou seja, absorveram água de forma mais acentuada ao longo do tempo avaliado.

O estudo de Crepaldi e Colonetti (2018) apresentou comportamento cinético semelhante às amostras produzidas no presente trabalho. Apesar de as amostras terem uma alta cinética de absorção, a presença de glicerol auxiliou na redução da absorção da água, pois possui muitas hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas do amido, fazendo com que os locais de ligação para a água estejam ocupados pelo glicerol.

4.3 Comportamento em soluções aquosas de acordo com o pH

O comportamento dos biofilmes após a imersão nas soluções com diferentes pH foi acompanhado e cronometrado até o momento em que se percebeu o início da degradação da amostra. Os dados de cada biofilme estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação das concentrações de pH e o tempo do início da decomposição de cada amostra.

AMOSTRA	pH 2 tempo (min)	pH 4 tempo (min)	pH 6 tempo (min)	pH 8 tempo (min)	pH 10 tempo (min)	pH 12 tempo (min)
AM/GO5/65	25	28	30	35	28	26
AM/GO5/75	26	27	30	35	28	27
FM/GO5/65	34	37	40	43	38	35
FM/GO5/75	35	36	40	43	37	34
COMERCIAL	-	-	-	-	-	-

Fonte: Da autora (2020).

Os biofilmes que foram imersos nas soluções de pH mais extremos, tanto ácido quanto básico (pH 2,0 e pH 12,0) apresentaram uma leve variação no tempo para começar a degradação, cerca de 5 minutos antes do que os biofilmes imersos nas soluções mais próximas do pH neutro. Os biofilmes imersos nas soluções com o pH mais próximo do neutro (pH 6 e 8) não apresentaram diferenças consideráveis em relação a água com o pH neutro.

As amostras AM/G05/65 e AM/G05/75 tiveram o mesmo comportamento, apresentando o início da degradação um pouco antes das amostras FM/G05/65 e FM/G05/75, que também apresentaram o mesmo comportamento em ambas as temperaturas de reação. O biofilme comercial não apresentou degradação em nenhuma das soluções, permanecendo da mesma forma durante todo o tempo da análise.

Ferreira e Bento (2013) realizaram análise semelhante, com as mesmas concentrações de pH, porém, utilizaram como solução básica hidróxido de potássio. Os resultados obtidos foram semelhantes, pois as amostras submersas em pH mais extremos apresentaram sinais de início de degradação cerca de 2 minutos antes do que as amostras com pH mais próximas do neutro, enquanto as amostras

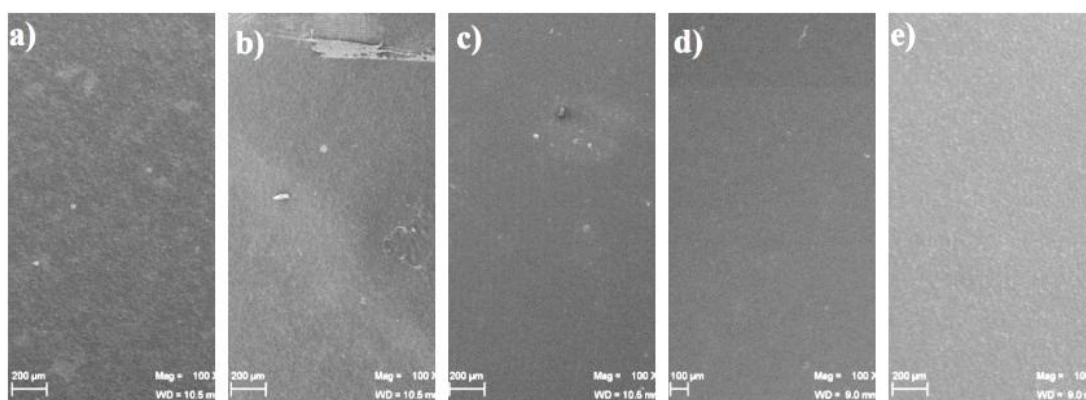
submersas em soluções de pH próximas ao neutro não tiveram mudanças significativas quando comparadas a água em pH neutro.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica é utilizada para analisar a estrutura global de diferentes materiais, onde no caso de filmes biodegradáveis, a mais empregada é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Se o filme for diretamente submetido ao feixe de luz, será degradado. Assim, para realizar a análise, as superfícies dos biofilmes e as suas seções transversais são fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro. Após a amostra é observada no microscópio, o qual concede o reconhecimento da inserção dos materiais formando um filme homogêneo, ou, se ocorrer alguma disjunção dos materiais, pode observar-se uma estrutura heterogênea (HOFFMANN; SIGUEL, 2018).

Os resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura foram micrografias de superfície e da seção transversal em diferentes resoluções. A Figura 16 mostra micrografias de superfície dos biofilmes com resolução de 100X, enquanto a Figura 17 mostra as micrografias de superfície dos biofilmes com resolução de 500X.

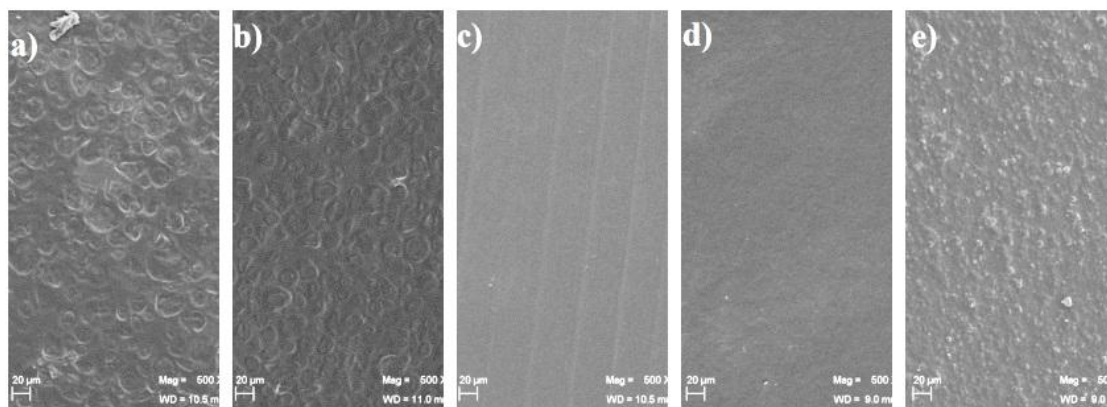
Figura 16 – Micrografias de superfície dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) respectivamente, com resolução de 100X.



Fonte: Da autora (2020).

Notou-se pequenos pontos brancos nas amostras AM/G05/65, AM/G05/75 e FM/G05/65, que possivelmente são grânulos de amido que não foram bem solubilizados durante a preparação da solução filmogênica, caso que também ocorreu em trabalho de Patzer et al. (2013) que utilizou amido de pinhão na formulação dos biofilmes. A amostra AM/G05/75 apresentou uma leve fissura na parte superior, o que pode ter sido ocasionado com uma espátula no momento da retirada do biofilme da placa de Petri, que na metodologia de *casting* é a etapa mais delicada. A amostra FM/G05/75 não apresentou deformidades e fissuras, sendo a mais uniforme entre todas as vias analisadas nessa resolução. Todas as amostras apresentaram boa linearidade, comparadas com o biofilme comercial, que apresentou uma leve rugosidade, porém, sem qualquer indício de fissuras ou componentes não solubilizados.

Figura 17 – Micrografias de superfície dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) respectivamente, com resolução de 500X.



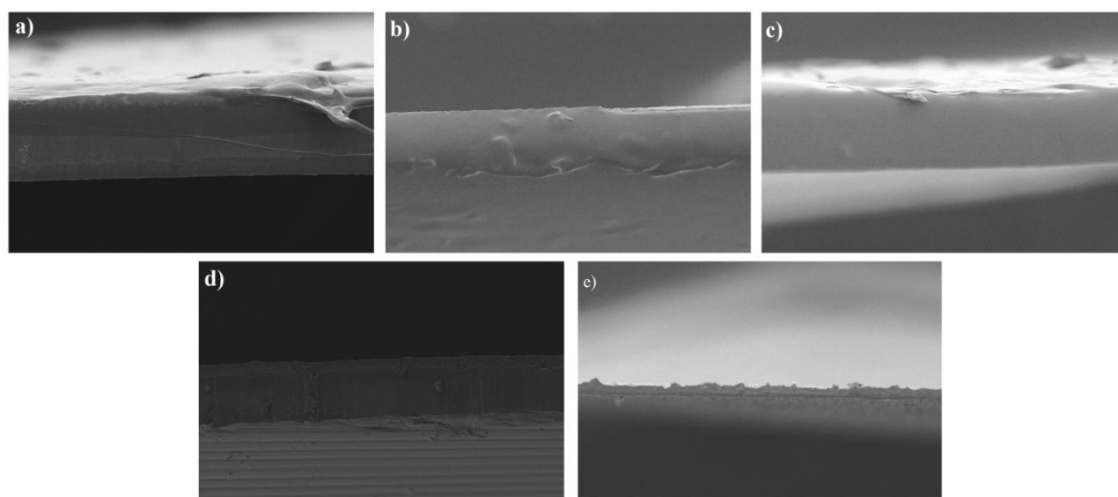
Fonte: Da autora (2020).

Na resolução de 500X notou-se que a amostra de biofilme comercial apresentou maiores rugosidades, enquanto as amostras AM/G05/65 e AM/G05/75 apresentaram rugosidades ao longo do filme na forma de pequenas bolhas, que assim como para Patzer et al. (2013) podem ter sido causadas na etapa de secagem, através da convecção forçada e temperatura elevada. Segundo Silva et al. (2019) a formação de rugosidades em formato de bolhas deve ser evitada, pois se o biofilme for utilizado como embalagem de alimentos, por exemplo, não será eficaz no seu processo de conservação. As amostras FM/G05/65 e FM/G05/75 não

apresentaram rugosidades como nas amostras AM/G05/65, AM/G05/75 e comercial, mostrando maior uniformidade e menos falhas ao longo do biofilme.

Outros resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura foram micrografias da seção transversal dos biofilmes em três resoluções. A Figura 18 mostra micrografias dos biofilmes com resolução de 500X, a Figura 19 com resolução de 1000X e a Figura 20 com resolução de 2000X.

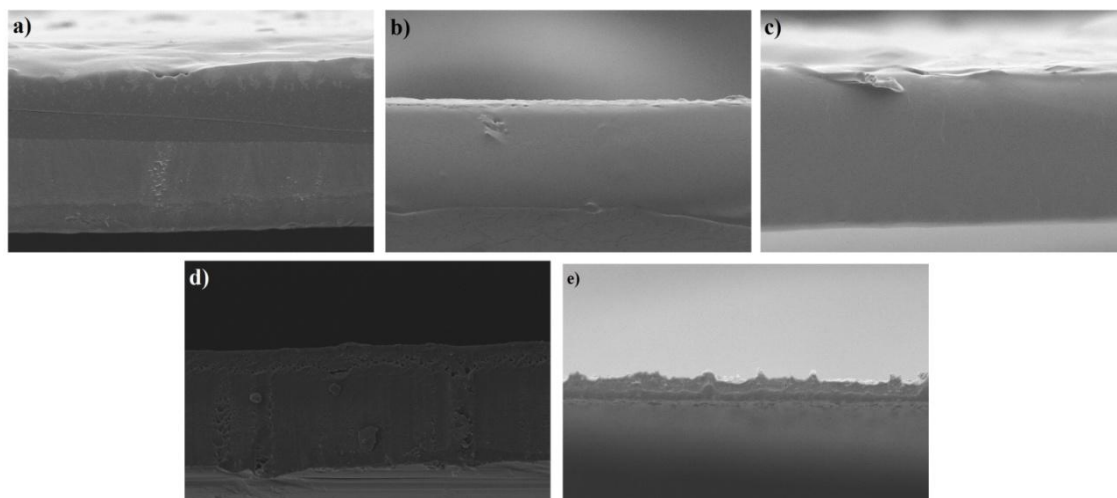
Figura 18 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) respectivamente, com resolução de 500X.



Fonte: Da autora (2020).

Nas micrografias com resolução de 500X observou-se que na amostra AM/G05/65 ocorreu um desnível na sua superfície, ocasionando uma falha na amostra, enquanto a amostra AM/G05/75 apresentou uma maior uniformidade superficial, porém percebeu-se pequenos grumos na sua estrutura. A amostra FM/G05/65 apresentou pequenos desníveis em sua superfície, mas não apresentou grumos e falhas na estrutura. Já a amostra FM/G05/75 apesar de apresentar linearidade, mostrou que houve rachaduras estruturais, o que segundo Araújo (2018) pode comprometer a estrutura do biofilme. Na amostra de biofilme comercial observou-se uma irregularidade em sua superfície, porém não apresentou desníveis, rachaduras ou grumos de componentes não solubilizados.

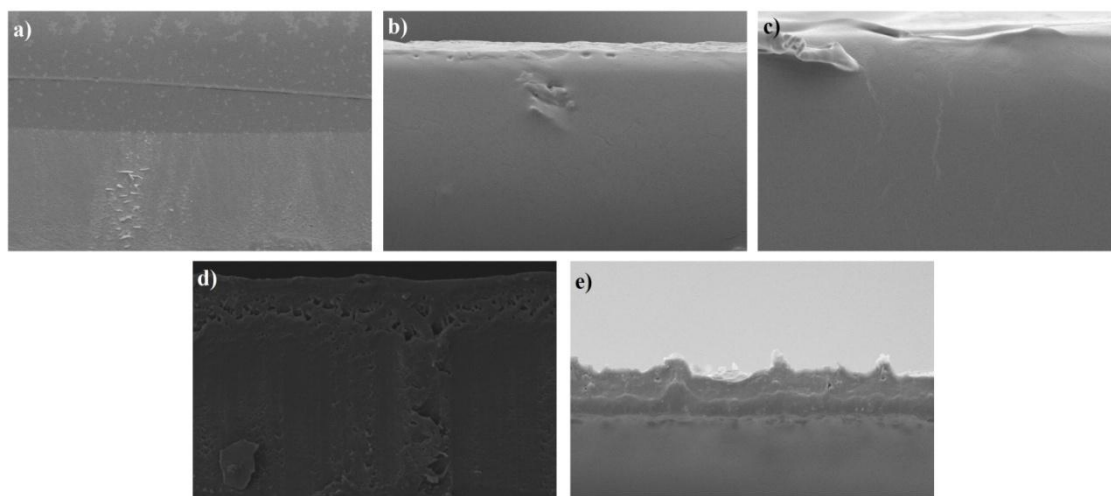
Figura 19 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) respectivamente, com resolução de 1000X.



Fonte: Da autora (2020).

Na resolução de 1000X foi possível observar que a amostra AM/G05/65 apresentou pequenos grumos que provavelmente não foram bem solubilizados no momento do preparo da solução filmogênica, caso que também ocorreu de forma semelhante em trabalho de Patzer et al. (2013). A amostra AM/G05/75 apresentou uma pequena falha na sua estrutura, provavelmente ocasionada na hora da retirada da placa de Petri. A amostra FM/G05/65 continuou apresentando pequenos desníveis em sua superfície, apesar de sua estrutura estar sem falhas e rachaduras, enquanto a amostra FM/G05/75 apresentou maiores rachaduras entre sua estrutura mostrando que pode ter havido falhas no processo de aquecimento ou secagem do biofilme. Observou-se no biofilme comercial que apesar da irregularidade na superfície, a amostra está livre de falhas, rachaduras ou outros componentes presentes.

Figura 20 – Micrografias da seção transversal dos biofilmes AM/G05/65 (a), AM/G05/75 (b), FM/G05/65 (c), FM/G05/75 (d) e filme comercial (e) respectivamente, com resolução de 2000X.



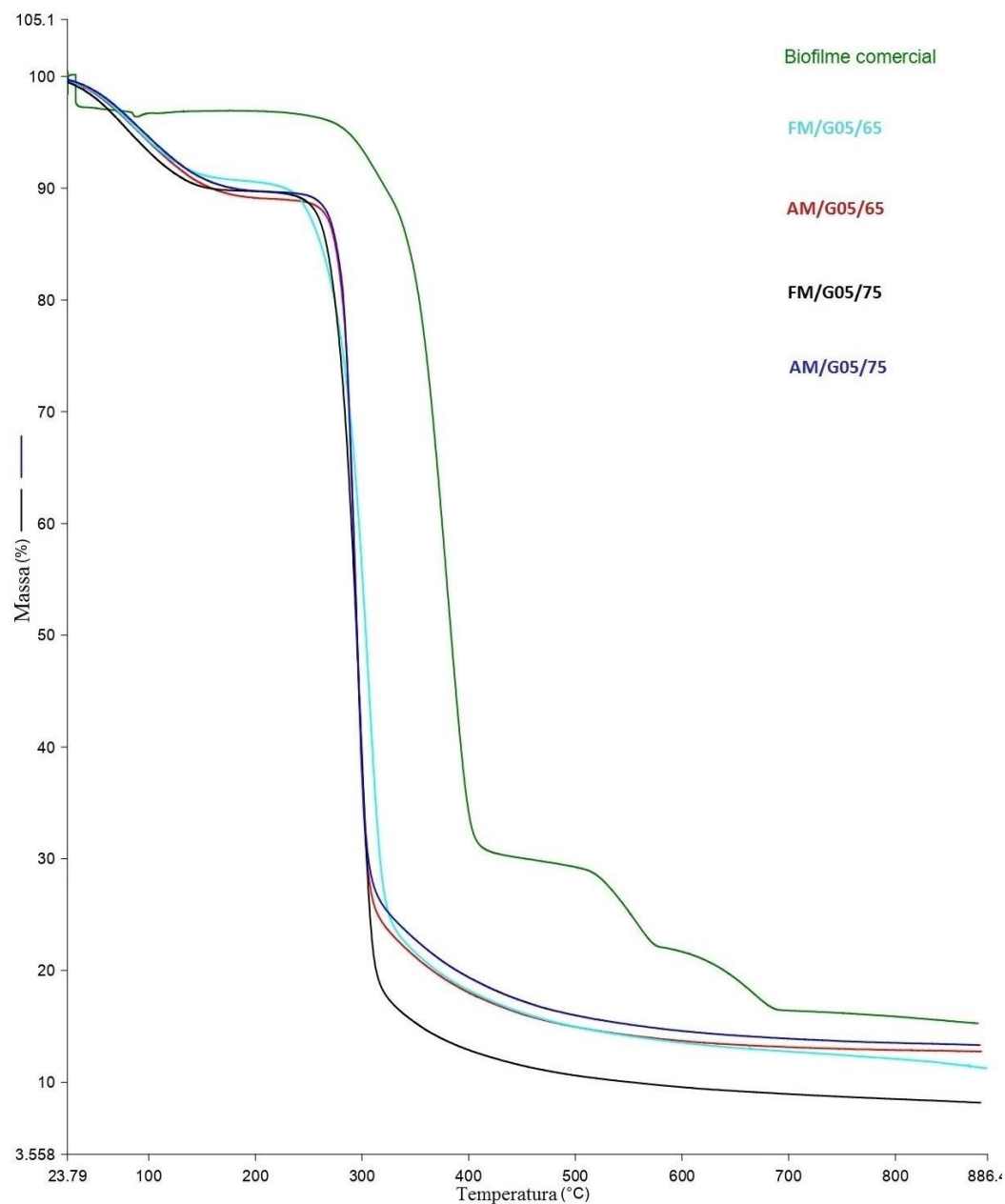
Fonte: Da autora, (2020).

Nas micrografias com resolução de 2000X observou-se com mais facilidade os grânulos de amido não solubilizados da amostra AM/G05/65, enquanto na amostra AM/G05/75 foi possível observar com mais clareza a falha causada no momento da retirada do biofilme da placa de Petri. Assim como no trabalho de Araújo (2018), a amostra FM/G05/65 apresentou uma estrutura relativamente homogênea, formando um biofilme denso, enquanto a amostra FM/G05/75 apresentou irregularidades e rachaduras estruturais, comprometendo sua integridade estrutural. A amostra comercial continuou apresentando algumas irregularidades na sua superfície, porém sem falhas na sua estrutura.

4.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar a decomposição das amostras submetidas a um processo contínuo de aquecimento considerando as variações de massa em função da temperatura, a fim de avaliar a estabilidade térmica dos materiais. As amostras produzidas e o biofilme comercial foram submetidos ao ensaio térmica gerando curvas individuais, as quais foram sobrepostas em um mesmo gráfico para avaliação conjunta dos termogramas. A Figura 21 apresenta a sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras analisadas.

Figura 21 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras



Fonte: Da autora (2020).

Observou-se que a temperatura inicial de perda de massa das amostras AM/G05/65, AM/G05/75, FM/G05/65 e FM/G05/75 ocorreu logo no início do processo, à temperatura ambiente, enquanto a amostra comercial apresentou um início da perda de massa um pouco mais tarde que as demais amostras, apresentando maior estabilidade térmica inicial. A perda inicial de massa das amostras normalmente está relacionada à algum teor de umidade presente nas amostras. Da mesma forma, observou-se uma temperatura final de degradação dos

biofilmes produzidos inferior à da amostra comercial. Enquanto as amostras de biofilme produzidas tiveram uma temperatura final de degradação em torno de 300° C, a amostra comercial obteve uma temperatura final de aproximadamente 690° C, apresentando também mais estágios de perda de massa. Este fato pode estar relacionado à maior quantidade de plastificante utilizado na amostra comercial em comparação com as amostras de biofilmes produzidas, o que mostra mais estágios de decomposição. A perda de massa das amostras AM/G05/65, AM/G05/75, FM/G05/65 e FM/G05/75 ocorreu em dois estágios diferentes, de maneira semelhante às relatadas na literatura para filmes a base de amido e glicerol (AYALA, AGULEDO, & VARGAS, 2012; GARCÍA et al., 2009; GUTIÉRREZ et al., 2015; MARQUES et al., 2006; PELISSARI et al., 2013). No primeiro estágio ocorreu uma perda de massa igual para todas as amostras, perdendo cerca de 10% de massa até em torno de 150 °C. No segundo estágio as amostras tiveram comportamentos distintos. A amostra AM/G05/65 perdeu cerca de 65 % de massa até em torno de 300 °C, enquanto a amostra AM/G05/75 perdeu cerca de 60 % de massa até em torno de 300 °C. A amostra FM/G05/65 perdeu cerca de 70 % de massa até em torno de 310 °C, enquanto a amostra FM/G05/75 perdeu cerca de 75 % até em torno de 300 °C. Todas as amostras apresentaram estabilidade térmica semelhantes, porém a amostra FM/G05/65 apresentou uma estabilidade inicial menor que os demais biofilmes. Em relação ao final da decomposição das amostras também se observa que a amostra FM/G05/75 apresentou menor quantidade de resíduo do que as demais amostras. A perda de massa da amostra de biofilme comercial ocorreu em quatro estágios diferentes. No primeiro estágio ocorreu uma perda de massa de cerca de 3 % até a temperatura de 25 °C, provavelmente relacionado à umidade livre presente. No segundo estágio ocorreu uma perda de massa de 67 % até em torno de 410 °C. No terceiro estágio ocorreu uma perda de amostra de 7 % até em torno de 580 °C e no último estágio ocorreu uma perda de massa de cerca de 5 % até em torno de 690 °C.

Entre as amostras produzidas, a amostra FM/G05/65 apresentou menor estabilidade térmica inicial, porém melhor estabilidade térmica com temperaturas mais elevadas que os demais biofilmes, com a temperatura de decomposição final de 310 °C e as outras amostras com temperatura em 300 °C. A amostra comercial apresentou a melhor estabilidade térmica entre todas, apresentando temperatura

final de decomposição em 690 °C, devido provavelmente a quantidade de plastificante presente em sua composição.

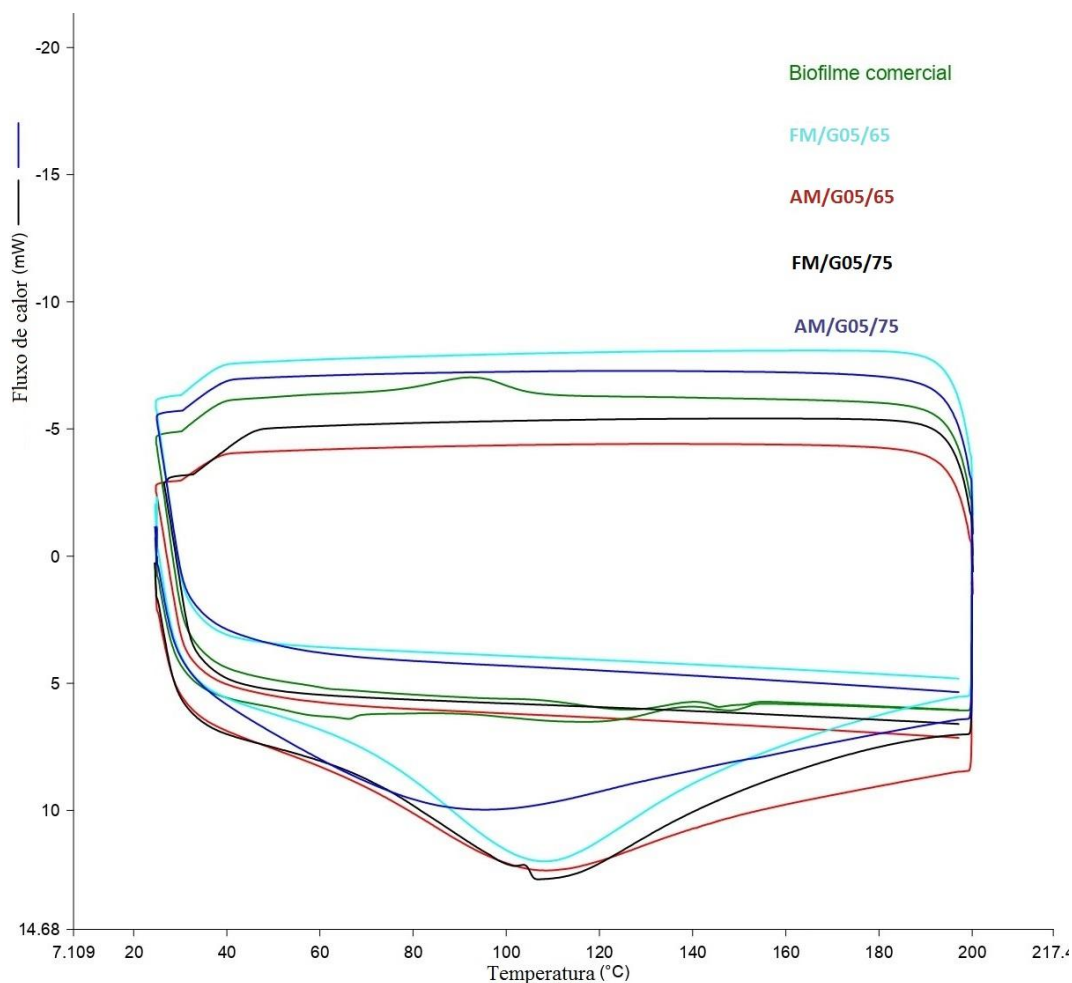
Pesquisas apontam que na segunda fase de decomposição térmica de biofilmes, o glicerol incorporado na amostra aumenta a estabilidade do material, que necessita de uma temperatura um pouco maior para se decompor, gerando assim uma menor massa residual (GARCÍA et al., 2009; LIU et al., 2009). Além disso, segundo Nascimento (2012), em torno de 300 °C ocorre a degradação do amido, ocasionando a eliminação dos grupos de hidrogênio e a decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido. Todas as amostras apresentaram uma porcentagem final de resíduo, sendo que a amostra de biofilme comercial apresentou maior percentual, em torno de 17%. As amostras AM/G05/65 e AM/G05/75 apresentaram um percentual de cerca de 15%, enquanto a amostra FM/G05/65 apresentou cerca de 12% e a amostra FM/G05/75 apresentou cerca de 9% de resíduo, obtendo a menor porcentagem de todas as amostras analisadas.

4.6 Calorimetria diferencial de varredura

A análise de DSC foi avaliada nas amostras produzidas e no biofilme comercial e as curvas individuais foram expressas de maneira sobreposta na Figura 22, para comparação e avaliação dos dados.

Os termogramas apresentados na Figura 22 mostram o 1º aquecimento, a etapa de resfriamento e o 2º aquecimento das amostras. Para efeito de análise foram avaliadas somente as curvas referentes ao 1º aquecimento, para não interferir no histórico térmico das amostras. Na etapa de aquecimento podem ser observados os picos endotérmicos das amostras formuladas, referentes às temperaturas de fusão dos biofilmes. Essas temperaturas estão relacionadas com o derretimento da fase cristalina dos biofilmes, que ocorre durante a retrogradação do amido. Quando diminui o valor da temperatura de fusão, indica que houve uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, juntamente com uma diminuição do seu volume livre (GUTIÉRREZ et al., 2018).

Figura 22 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras



Fonte: Da autora (2020).

Observou-se que nas amostras AM/G05/65, AM/G05/75, FM/G05/65 e FM/G05/75 formou-se apenas um pico endotérmico, por conta da miscibilidade e homogeneidade dos biofilmes. A amostra AM/G05/75 apresentou a menor temperatura de fusão, que foi de 92,29 °C, enquanto a amostra AM/G05/64 apresentou uma temperatura um pouco maior, de 106,79 °C. As amostras FM/G05/65 e FM/G05/75 tiveram temperaturas de fusão semelhantes, de 107,42 °C e 108,60 °C, respectivamente, porém com maior diferença nos valores de entalpia de fusão. Já a amostra de biofilme comercial apresentou três picos endotérmicos, sendo dois pequenos e um maior, com temperatura de fusão em torno de 121,05 °C. Essa diferença de comportamento em relação às amostras de biofilme produzidas evidencia que o biofilme comercial possuiu composição e características distintas. Segundo Lopez et al. (2014) essas temperaturas na faixa de 100 °C estão relacionadas com a evaporação de água que está presente nos biofilmes. Os dados

de temperatura de fusão e entalpia obtidos das curvas de DSC estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados de DSC das amostras de biofilmes analisadas.

Amostra	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)
AM/G05/65	106,79	86,9517
AM/G05/75	92,29	71,8524
FM/G05/65	107,42	94,7881
FM/G05/75	108,60	4,1582
Comercial	121,05	3,7117

Fonte: Da autora (2020).

Não foi possível visualizar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos biofilmes formulados por DSC. Alguns trabalhos na literatura apresentam a T_g de filmes à base de amido em regiões de temperatura negativa. Cieśła; Watzeels; Rahier (2014) observaram a T_g de filmes à base de amido com e sem plastificante, sendo o glicerol o plastificante utilizado para os estudos, encontrando o valor de T_g em torno de $-31,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para filmes sem a adição de glicerol e de $-75,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os filmes com a adição do plastificante. Em relação às curvas de resfriamento das amostras, todas as curvas para as amostras de biofilmes apresentam comportamento linear e semelhantes, somente o biofilme comercial que mostrou um pico exotérmico em torno de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo estar relacionado à temperatura de cristalização desta amostra.

5 CONCLUSÃO

Devido à grande preocupação ambiental e aos impactos causados pelas embalagens plásticas no meio ambiente, relacionado ao seu longo tempo de degradação, o uso de filmes biodegradáveis é um passo fundamental para uma nova caminhada sustentável, visando fontes de matérias-primas abundantes, renováveis e de baixo custo.

Com as diferentes concentrações de plastificante na formulação dos biofilmes percebeu-se que com poucas dosagens os biofilmes não conseguiram formar uma estrutura forte o suficiente para qualquer aplicação, o que gerou filmes quebradiços e impossíveis de retirar das placas de Petri, impossibilitando qualquer tipo de análise.

Os diferentes tempos de secagem das amostras em estufa mostraram que 12 e 18h não foram tempo suficiente para a completa evaporação do solvente, resultando em biofilmes ainda na forma gelatinosa. Após 24h de secagem as amostras com teor de 0,05g de plastificante resultaram em biofilmes uniformes e com melhor facilidade de retirada das placas.

As temperaturas de reação distintas no preparo das soluções filmogênicas não mostraram diferenças consideráveis nas análises realizadas, mantendo sempre um comportamento semelhante entre as amostras da mesma matéria-prima.

Observou-se que o método *casting* foi eficiente na análise de espessura, trazendo valores semelhantes aos da literatura e com pouco desvio padrão, apesar de ter evidenciado falhas na análise de MEV devido à dificuldade de retirada do

biofilme das placas Petri no final do processo. A análise de absorção de água e estudo cinético evidenciou que a absorção de água nos biofilmes ainda é muito superior ao desejado, impedindo que o biofilme possa ser utilizado em algumas aplicações. Através da análise de TGA percebeu-se que as amostras produzidas possuem baixa estabilidade térmica comparadas ao biofilme comercial, porém, possuem baixo percentual final de resíduo, o que é vantajoso para o meio ambiente.

Através dos resultados obtidos neste trabalho verificou-se a importância do estudo sobre novas metodologias para o melhoramento dos biofilmes feitos a partir de amido. Apesar de possuir alta absorção de umidade, os biofilmes feitos dessa matéria-prima possuem inúmeras vantagens para o meio ambiente e a sociedade, que precisam mais do que nunca começar a pensar na sustentabilidade e no planeta que estará disposto às futuras gerações.

6 REFERÊNCIAS

ABDILLAH, H., CHABRAT, E., ROULLY, A., RIGAL, L. **Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms.** Industrial Crops and Products v. 50, 2013.

ALVES, R. C., RIBEIRO, P. B., RICARDO, L. P., MORAIS, M.M., ROSA, G.S. **Caracterização físico-mecânica de biofilmes comestíveis à base de gelatina e de amidos de milho e mandioca.** Universidade Federal do Pampa. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – São Paulo, 2015.

ARAÚJO, C.S.; RODRIGUES, A.M.C.; PEIXOTO, M.R.S.; ARAÚJO, E.A.F.; LOURENÇO, L.F.H. **Optmizing process parameters to obtain a bioplastic using proteins from fish byproducts through the response surface methodology.** Food Packaging and Shelf Life, v. 16, p. 23–30, 2018.

ARENAS, ANA MARIA ZETTY. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ASTM D883-19c, **Standard Terminology Relating to Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, DOI: 10.1520/D0883-19C. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D883-19c>. Acesso em: 30/08/19.

AYALA, G., AGULEDO, A., VARGAS, R. **Effect of glicerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers.** DYNA, v. 79, 2012.

AVEROUS, L. **Etude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés-propriétés.** Habilitation à diriger des recherché. Reims: Université de Reims, 2002.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers.** Shawbury: Rapra Technology Limited, 2ªEd. 2014.

BELGACEM, M. N., GRANDINI, A. **The State of the Art**. In: Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford: Elsevier, 2008.

BRITO, G. V. et al. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba. 2011.

CALLISTER, J.; WILLIAM, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada/ABAM (Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca), **Produção brasileira de amido de mandioca 2005**. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/pdf/Cepea_Mandiocafécula.pdf>. Acesso em: 30/08/19.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. (Coord.). **Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. v. 3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003, 711p. (Série Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas).

CHANG, Y.K. **Influence of extrusion conditions on cassava starch and soybean protein concentrate blends**. Acta Alim., Budapest, v.30, n.2, p.189-203, 2001.

CIESLA, K.; WATZEELS, N. RAHIER, H. **Effect of gamma irradiation on thermophysical properties of plasticized starch and starch surfactant films**. Radiation Physics and Chemistry, v. 99, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Conab). Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/>> Acesso em: 01/09/2019.

CORTINA, A. **Bioespuma pode substituir isopor**. Revista Ciência Hoje, São Paulo, v. 25, n. 146., jan/fev de 1999.

COSTA, D. M. A.; OLIVEIRA, R. A. **Queratina de penas de frangos nas propriedades de biofilmes de amido de milho-glicerol**. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável. Paraíba. Brasil. v. 15, n.1, jan.-mar, p.57-61, 2020.

CREPALDI, I.; COLONETTI, E. **Produção e caracterização de filmes plásticos a base de amido de milho e álcool polivinílico, com diferentes plastificantes**. Universidade do Extremo Sul Catarinense – Santa Catarina, 2018.

DA RÓZ, A. L. **Plástico Biodegradável preparado a partir de amido**. Polímeros, v.13, n. 4, São Carlos, out/dez de 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext>. Acesso em: 01/09/2019.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY A. **Edible films and coatings: tomorrows packagings: a review.** Crit. Ver. Food Sci., v. 38, n. 4, p. 299-313, 2010.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2009.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B., CONÇALVES, P. V. de M. **Filmes e coberturas comestíveis à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson.** Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 27, p. 369-375, 2007.

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A. **Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use.** Trends Food Scien. & Technol., v. 22, p. 292-303, 2011.

FARIA, LEANDRO I.L. **Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis.** Polímeros: ciência e tecnologia. São Paulo, 2007.

FECHINE, G. J. M. **A Era dos Polímeros Biodegradáveis.** Plástico Moderno. n. 423, 2010.

FELLOWS, P.J. **Food processing technology: principles and practice.** 4. ed. Cambridge: Midway Technology, 2016.

FERREIRA, B. M.; BENTO, H.B.S. **Produção e análise de um biopolímero a partir de fécula de mandioca com adição de glicerol.** Universidade de São Paulo – São Paulo, 2013.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** Química Nova, v. 29, n. 4, 2006.

GARCÍA, N. L., FAMÁ, L., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., GOYANES, S. **Acomparision between the physic-chemical properties of tuber and cerealstarches.** Food Research International, v.42, n.8, 2009.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSEL, P. M.; COLONNA, P. **Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films.** Carbohydrate Polymers, Barking, v. 43, n. 1, p. 33-37, 2000.

GERALDI, C. A. Q. et al. **Análise econômico-financeira de um novo processo de produção de derivados de milho.** Engevista, V. 14 n. 2. P.185-195, agosto 2012.

GHEM, J. **Avaliação da iodegradabilidade de produtos à base de mandioca e mamona.** Universidade do Oeste do Paraná. Paraná. 2006.

GUTIÉRREZ, T. J., HERINOU-JULIEN, C., ÁLVAREZ, K., ALVAREZ, V. A. **Stuctural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films**

made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. Carbohydrate Polymers, v. 184, 2018.

GUTIÉRREZ, T. J., MORALES, N. J., PÉREZ, E., TAPIA, M.S., FAMÁ, L. **Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphate cush-cush yam and cassava starches.** Food Packaging and Shelf Live, v.3, 2015.

HALLEY, P. F. **Thermoplastic starch biodegradable polymers.** In: Smith, R. Biodegradable Polymers for Industrial Application. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.

HOFFMANN, F; SIGUEL, F. **Produção de filmes biodegradáveis a base de Agar e nanocelulose.** Universidade tecnológica federal do Paraná. Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.br>>. Acesso em: 30/08/2019.

KECHICHIAN, V. et al. **Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch.** LWT – Food Science and Technology, v. 43, n. 7, p. 1088-1094, 2010.

LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L., LI, L. **Thermal processing of starch-based polymers.** Progress in Polymer Science, v.34, n. 12, 2009.

LOPEZ, O.; GARCIA, M. A., GENTILI, A., RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. **Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch film containing chitin and chitosan.** LWT – Food Science and Technology, v. 57, n. 1, 2014.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, Propriedades e potencial de utilização.** Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, 2010.

MANO, ELOISA BISASOTTO; MENDES, LUIS CLAUDIO; **Introdução a Polímeros.** – 2. Ed. Ver. E ampl. - São Paulo: Edgard Blucher, 2015.

MARIA DE LÉIS, C. et al. **Environmental and energy analysis of biopolymer film based on cassava starch in brazil.** Journal of Cleaner Production. 2016.

MARQUES, P. T., LIMA, A. M. F., BIANCO, G., LAURINDO, J. B., BORSALI, R., LE MEINS, J. F. **Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate.** Polymer Degradation and Stability, v.91, n.1, 2006.

MOHAN, C. et al. **Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films.** International Journal of Biological Macromolecules. 2018.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHESEN, G. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An**

Introduction. In: Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, pg. 11.

MOREIRA, G.L. P.; VIANA, A.E.S; ANDRADE, A.C.B; CARDOSO, A.D.; SANTOS, V.S.; LOPES, S.C.. **Teores de amilose e amilopectina em genótipos de mandioca (*manihot esculenta* crantz).** In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, Salvador. 2013.

MORENO, O. et al. **Physical and bioactive properties of corn starch – Buttermilk edible films.** Journal of Food Engineering, v. 141, p. 27-36, 2014.

NASCIMENTO, T. A., CALADO, V., CARVALHO, C. W. P. **Development and characterization of flexible film on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles.** Food Res. Int., v.49, 2012;

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: Princípios de bioquímica.** 6. Ed. São Paulo: Sarvier, 2014. 978p.

OLIVEIRA, A.A.; REIS, R.C.; VIANA, E.S.; SANTOS, B.J.R.; JESUS, J.L.. **Determinação dos teores de amilose e amilopectina do amido de bananas e plátanos.** In: 10a JORNADA CIENTÍFICA EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA, 10. Cruz das Almas. 2016. **Anais...** Cruz das Almas: EMBRAPA, 2016.

ONISZCZUK, T. et al. **Effect of processing conditions on selected properties of starch-based biopolymers.** Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2015.

PALMU, P. S. T. **Preparação, propriedades e aplicação de biofilmes comestíveis à base de glúten de trigo.** Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

PATZER, V. L. et al. **Produção e caracterização de biofilmes de amido nativo e modificado.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – Rio Grande do Sul, 1013.

PELISSARI, F. M., ANDRADE-MACHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. D.; MENEGALLI, F. C. **Comparative study on the properties of flour and starch films os plantainbananas.** Food Hydrocolloids, v.30, n.2, 2013.

PIERI, ANA PAULA. **Gestão ambiental: medidas de produção mais limpa para uma feccularia localizada no noroeste do Paraná.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. **The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges.** Progress in Polymer Science, v.29, 2004.

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. **A new insight into the gelatinization process of native starches.** Carbohydrate Polymers, v. 67, n. 4, 2007.

RAY, S. S.; Bousmina, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world.** Progress in Materials Science. V. 50, n. 8, 2005.

SEBIO, L. **Desenvolvimento de plástico biodegradável a base de amido de milho e gelatina pelo processo de extrusão: avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira.** Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review.** *Biotechnol. Advan.*, v. 26, 2008.

SILVA, I.R. **Desenvolvimento e caracterização de filmes nanoestruturados de metilcelulose reforçados com montmorilonita e nanotubos de carbono,** Dissertação de Mestrado, UFSC, 2012.

SILVA, E. M. **Produção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Pinhão.** DEQUI/UFRGS, Porto Alegre – RS, Trabalho de Diplomação em Engenharia Química, 2011.

SILVA, M. C. S. **Avaliação das propriedades físico químicas e mecânicas de filmes de fécula de mandioca incorporado com cafeína irradiada.** Revista Desafios. Goiânia, Goiás. Brasil, 2019.

SILVA, R. M. et al. **Características físico-químicas de amidos modificados com permanganato de potássio/ácido láctico e hipoclorito de sódio/ácido láctico.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, 2008.

SILVA, W. B. et al. **Propriedades tecnológicas e antimicrobiana de biofilmes de proteínas de peixe com óleo essencial de cravo.** Revista Brasileira de Ciências Agrárias, Recife, v. 14, n.2, 2019.

SHCLEMMER, D. **Estudo das propriedades de nanocompósitos amido/montmorilonita, utilizando óleos vegetais como plastificantes.** **Dissertação** (Programa de pós-graduação em Química) – Laboratório de Pesquisa em Polímeros, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2011.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. **Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca.** Seminário de Ciências Agrárias, Londrina, v. 28, n. 1, 2007.
SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. **Biodegradable polymers for food packaging: a review.** *Trends Food Scien. & Technol.*, v. 19, 2008.

TOSELO, G. A. **Milhos especiais e seu valor nutritivo** In: Paterniani, E.; Viégas, G. P. (coord.) **Melhoramento e produção de milho no Brasil.** Campinas: Fundação Cargill, 1987. 2 ed. p. 375-409.

VERSINO, F.; GARCIA, M. A. **Cassava (Manihot esculenta) starch films reinforced with natural fibrous filler.** Industrial Crops and Products, v. 58, p. 305-314, 2014.



UNIVATES

R. Avelino Tallini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil

CEP 95900.000 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000

www.univates.br | 0800 7 07 08 09